



TITLE:

溶融混練により調製した非相溶性
ポリマーブレンドの組織構造とレ
オロジー特性(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

前田, 修一

CITATION:

前田, 修一. 溶融混練により調製した非相溶性ポリマーブレンドの組織
構造とレオロジー特性. 京都大学, 2008, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2008-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12266>

RIGHT:

溶融混練により調製した
非相溶性ポリマーブレンドの組織構造とレオロジー特性

前田 修一

2008

目 次

第1章	序 論	1
1.1	背景と目的	1
1.2	本論文の構成	6
1.3	参考文献	8
第2章	2成分ポリマーブレンドの分散相粒子サイズ	13
2.1	緒 言	13
2.2	実 験	13
2.2.1	試 料	13
2.2.2	ブレンドの調製	15
2.2.3	測 定	16
2.3	結果と考察	17
2.3.1	溶融混練中のせん断速度	17
2.3.2	組織構造の形成	19
2.4	結 言	32
2.5	参考文献	33
第3章	3成分ポリマーブレンドの組織構造と分散相粒子サイズ	35
3.1	緒 言	35
3.2	実 験	35
3.2.1	試 料	35
3.2.2	ブレンドの調製	36
3.2.3	測 定	36
3.3	結果と考察	38
3.3.1	3成分ブレンドの組織構造	38
3.3.2	分散相粒子サイズ	45
3.4	結 言	52
3.5	参考文献	53

第4章	2成分ポリマーブレンドの共連続相構造	55
4.1	緒言	55
4.2	実験	56
4.2.1	試料	56
4.2.2	ブレンドの調製	56
4.2.3	測定	57
4.3	結果	58
4.4	考察	65
4.5	結言	69
4.6	参考文献	73
第5章	非相溶性ポリマーブレンドのレオロジー特性	77
5.1	緒言	77
5.2	実験	77
5.2.1	試料	77
5.2.2	測定	80
5.3	結果と考察	80
5.3.1	分散相粒子サイズ	80
5.3.2	ブレンド溶融物のレオロジー特性	83
5.3.3	ブレンド中の各成分ポリマー溶融物のレオロジー特性	87
5.3.4	ブレンド溶融物のレオロジー特性に対するエマルジョン モデルの妥当性	92
5.4	結言	99
5.5	参考文献	99
第6章	エチレンプロピレンブロックコポリマー (EPBC) の組織構造と レオロジー特性	101
6.1	緒言	101
6.2	実験	102
6.2.1	試料	102

6.2.2	測 定	103
6.3	結果と考察	103
6.3.1	EPBCの組織構造	103
6.3.2	EPBC固体の動的粘弾性とポリプロピレン (PP) 相中の エチレンプロピレングム (EPR) 濃度	106
6.3.3	EPBC溶融物のレオロジー特性	108
6.3.4	EPBC溶融物のレオロジー特性に現れる長時間緩和機構	108
6.3.4.1	エマルジョンモデルの予測との比較	108
6.3.4.2	熱拡散による分散相粒子の平衡位置への復帰モデルの 予測との比較	114
6.3.4.3	EPR成分の一部がPP相に溶解している場合のレオロジー 特性のブレンド則からの予測との比較	114
6.4	結 言	116
6.5	参考文献	116
第7章	EPBC/EPRブレンドの組織構造とレオロジー特性	119
7.1	緒 言	119
7.2	実 験	119
7.2.1	試 料	119
7.2.2	ブレンドの調製	120
7.2.3	測 定	120
7.3	結果と考察	121
7.3.1	EPBCおよびEPBC/EPRブレンドの組織構造	121
7.3.2	EPBC/EPRブレンド溶融物の動的粘弾性	123
7.3.3	EPBC/EPRブレンド溶融物の定常流動挙動	129
7.3.4	EPBC/EPRブレンド溶融物の定常流動停止後の応力緩和挙動	132
7.4	結 言	136
7.5	参考文献	137
第8章	PP/ゴム/タルクブレンド射出成形品の表面外観と	

レオロジー特性	139
8.1 緒言	139
8.2 実験	140
8.2.1 試料	140
8.2.2 測定	141
8.3 結果と考察	142
8.3.1 ブレンド射出成形品の組織構造	142
8.3.2 ブレンド溶融物の動的粘弾性	147
8.3.3 ブレンド溶融物の定常流動特性	149
8.3.4 ブレンド溶融物の定常流動停止後の組織構造回復	150
8.3.5 ブレンド溶融物の定常流動停止後の応力緩和挙動	154
8.3.6 筋状の凹凸の解消	156
8.4 結言	158
8.5 参考文献	158
総括	161
論文リスト	165
謝辞	169

第1章 序 論

1.1 背景と目的

近年，工業的な素材開発の流れの中で，新規ポリマーの創出あるいは安価なモノマーの製造といった革新的な新技術は，ほぼ出尽くしてしまった感がある．このような情勢を背景として，特に構造材料用途の汎用ポリマーについては，ポリマーアロイを中心とする複合材料化が技術開発の主流となってきた．既存材料の有効利用ともいえるポリマーのアロイ化および無機充填材との複合化による素材の開発は，そのベースとなるポリマーや無機充填材が既存のものであるだけに，新しい化学構造を有する新規なポリマー素材の開発に比べて極めてリスクが小さく，かつ時間的に短時間で済む可能性を有する．このような理由から，1980年代以降各種のポリマーをベースとしたポリマーアロイ化，無機充填材との複合化あるいは両者の組合せによる素材開発が急速に進展している．現在では，使用されているポリマー素材の50%以上がこれらのいずれかに属するものであり，しかもその割合は年々増加の一途をたどっている[1]．

素材開発のポリマーアロイ化や無機充填材との複合化といった方向への進展は，ある意味では当然であると考えられる．つまり，みごとな機能を有する自然界の材料の大部分は，その内部に巧妙な組織構造をもつポリマーアロイや無機充填材との複合材料であって，決して単一の物質ではないということである[2]．このことは，ポリマーアロイ化や無機充填材との複合化が素材の創出方法として無限の可能性を秘めたものであることを示唆する．このように，ポリマーアロイ化，無機充填材との複合化および両者の組合せによる素材創出方法はきわめて奥の深いものであって，将来にわたっても素材開発の重要な柱になると考えてよいであろう．また，将来的には系自体も現在の比較的単純な2成分，3成分系からますます複雑化・多成分化するであろうことも予想される．したがって，ポリマーアロイ材料の開発だけでなく，合理的な材料開発スタイルの確立を目指してポリマーアロイ化のための基礎研究および要素技術の高度化にも注力するべきである．これまで添加剤や無機充填材との複合化の工夫によって種々のニーズに対応してきた

が、近年の多様化・高度化したニーズにはそれだけの工夫では応じきれないことが多くなってきており、さらなる工夫が必要とされている。このさらなる工夫の1つがポリマーのアロイ化である。ポリマーアロイ化の主な狙いは、そのベースとなるポリマーの長所、特性を活かしながら、複合化による相乗効果を付与し、欠点を改良しようということにある。例えば、以下に示した改良が挙げられる。

A) 物性の改良：剛性，耐熱変形性，耐熱クリープ性，耐衝撃性，表面硬度，寸法安定性，寸法精度など

B) 表面状態の改良：フローマーク，表面光沢，塗装性，耐薬品性など

C) 成形性の改良：成形ひずみ，ヒケ，成形サイクルなど

ユーザーの要求には個々のポリマー系材料の特性に対して上記諸点のいくつかについての改良を施して対処すればよいのであるが、問題はユーザー個々のニーズが同一ではなく、多種多様であることにある。このような多種多様のニーズに合理的かつ迅速に対応するために必要なことは、数多くのポリマーアロイ基本形を確立しておくこと、ポリマーアロイの構造形成や性能発現のメカニズムを充分理解し把握しておくことであると考えられる。つまり、これができるのであれば基本形の微調整や組合せによってニーズへの迅速な対応が可能になる。

ポリマーアロイとして定義される材料は、単純な溶融混練によるポリマーブレンドからリアクター中で多段重合して得られるブロックコポリマーや2軸混練機で調製されるリアクティブグラフトポリマーまで多岐にわたる[3]。一般に、異なるポリマー同士は熱力学的に非相溶であるため、多くのポリマーブレンドはその内部に海島構造，繊維状構造，共連続構造，それらの複合構造などの不均一な組織構造を有する[1,3]。さらに、相溶性においても異分子同士が分子レベルで溶け合っているものから互いに相分離しているものまで多種多様であり、形成される分散相サイズも数nmから数100 μ mにおよぶ。また、単純に溶融混練によって調製されるポリマーブレンドにおいても、その組織構造は成分ポリマーの数が増えることにより多様になる。例えば、2成分ブレンドに成分ポリマーが1つ加わることによって、形成される組織構造は、1つの成分ポリマーのみが連続相を形成する場合でも、4種類も観察される[4,5]。

ポリマーブレンドの組織構造の形態およびサイズがそれらの力学特性，レオロジー特性などの各種物性に大きく影響することが報告されており，それらの相関を明らかにするための研究が盛んに行われている[6-17]．例えば，ポリマーブレンドの衝撃強さは，分散相間の界面間距離[6,7]や分散相サイズ[8]に依存することが報告されている．また，共連続相構造を有するポリマーブレンドは，その両相の配列様式に起因する種々の興味ある特性を示す．例えば，気体や液体の透過量が大きく低減すること[16]や成分ポリマー同士が相互侵入構造を形成することによって衝撃強度が著しく改良されること[17]が報告されている．このように，ポリマーブレンドの有用な性質の多くはその不均一組織構造に由来する．それゆえ，ポリマーブレンドによる材料開発のキーポイントは，不均一な組織構造の制御にあると言える．このような理由で，成分ポリマー間の相溶性制御[18-22]だけでなく，ポリマーブレンドの組織構造の発現機構[4,5,23,24]あるいは組織構造制御[25-38]に関する研究がこれまで数多く行われてきた．工業的にはポリマーブレンドは2軸押出機などの混練機を使用した溶融混練手法により製造される．したがって，それらの組織構造形成に影響をおよぼす因子として，ブレンド組成，製造条件における成分ポリマーならびにブレンドのレオロジー特性および成分ポリマー間の界面張力が挙げられる[25-30]．最も単純な2成分ブレンドにおいても，分散相粒子サイズにおよぼす上記因子の影響を定量的に取り扱った研究は多くはない[25,27-30]．また，3成分ブレンドにおいては，それらの組織構造発現機構に関する研究はいくつか報告されているが[4,5,23,24]，分散相粒子サイズなどの組織構造の大きさを定量的に取り扱った研究はほとんど知られていない．さらに，共連続相構造形成に関しては，成分ポリマーの粘度および組成のみを考慮した報告が多く[39-47]，成分ポリマー間の界面張力を含めて検討した例は少ない[48-50]．

ポリマーブレンドの構造形成機構を解明する上で重要な問題の1つとなるのが，ポリマーブレンド溶融物の流動特性および粘弾性に関する理解である．これらの特性は，材料の組織構造形成に大きく影響を及ぼし，さらには材料の成形加工性に関連するだけでなく，溶融状態における組織構造に対する興味深い知見を与える．ポリマーブレンドのレオロジー特性は均一系ポリマーのそれに比べて著しく

複雑であり，無機充填材との複合材料のレオロジー特性と極めて類似していることが報告されている[1]．このようなレオロジー特性の特徴は，分散相構造の存在に起因する第二平坦部と呼ばれる長時間緩和機構が連続相のからみ合い緩和よりもより長時間領域に現れることにある[1,10,51-63]．また，ポリマーブレンド溶融物のレオロジー特性は，連続相を形成するポリマーのレオロジー特性のみならず，分散相を形成するポリマーのレオロジー特性，分散相の大きさと形，ブレンド組成，連続相と分散相間の相互作用などの因子にも大きく影響される[10,58,59,63]．すなわち，溶融状態におけるポリマーブレンドのレオロジー特性を詳細に検討することで，ポリマーブレンドの構造と流動性の関係，さらには溶融状態から冷却固化を経て固体状態に至る組織構造形成に関する有用な情報が得られるものと期待される．しかしながら，これまでに，上述の分散相サイズ，ブレンド組成，連続相と分散相間の界面張力などの因子を考慮し，ポリマーブレンドのレオロジー特性と構造を系統的に関連づけた研究例は少ない．

典型的な汎用ポリマーブレンドであるポリオレフィン系ブレンドの中でもとりわけ需要が多く，よく研究されているのがポリプロピレン（PP）系ブレンドである[1,64]．PPは脆化温度が比較的高く，衝撃強さもあまり大きくない材料である．エチレンプロピレンブロックコポリマー（EPBC）は，PPの剛性をそれほど低下させることなく，低温衝撃特性を改良するために開発された材料である[65,66]．この材料は，PPの重合後，エチレンとプロピレンの混合モノマーを共重合させる多段重合によって製造される．そのため，その内部には不均一な組織構造が形成され，PP連続相中にポリエチレン成分を含んだエチレンプロピレンゴム（EPR）が分散相粒子として存在する[67-71]．EPBCにEPR等のゴムおよびタルク等の無機充填材を溶融混練して調製されたPP系ブレンドは，その優れた力学的特性のために，自動車分野および家電分野において種々の用途に広く用いられているが，最近，このようなPP系ブレンドの設計理念が大きく変わりつつある．従来，PP系ブレンドの設計においては，各成分ポリマーそれぞれが単独に高性能であることが求められてきた．すなわち，PPは高剛性および高耐熱性であり，ゴムは低温特性を重視するがゆえに柔軟であることが必要とされた．従来のPP系ブレンドの特徴として

は、材料内部の組織構造が比較的大きいことおよびEPBC中のEPRのエチレン共重合組成が多いことがあげられる。また、PP系ブレンドを構成するPPとEPR等のゴムは互いに非相溶であると考えられており、成分間の混和性と組織構造の関係については系統的に整理されていなかった。ところが、自動車部材に代表される最近の技術開発においては、成分ポリマー単独の性能というよりもむしろ材料内部の組織構造や成分ポリマー間の混和性の制御という問題が重要視されている。例えば、バンパー用途のPP系ブレンドでは、従来のPP、ゴムおよびタルクからなる3成分材料[1,64,66]から、ゴムの一部がPPに溶解した半溶半分散とも言うべき複雑な構造を有する高性能PP系ブレンド材料が誕生するにいたっている[65,72,73]。このようなPP系ブレンドは内部の組織構造が小さいことおよびEPBC中のEPRのエチレン共重合組成が少ないことを特徴とする。さらに、PPへのゴムの溶解が生じる系では、ゴムの溶解量が材料の力学物性に大きな影響を与えることもわかりつつある[65,72-74]。PP系ブレンドに要求される重要な力学物性の1つとして衝撃特性、特に低温での衝撃特性がある。これらの物性が剛性および耐熱性などの物性と両立しないことはよく知られているが、省エネルギーあるいは安全性が問われる最近の市場では、これら全ての物性を同時に満足する安価な材料の登場が望まれている。このような要求項目を達成するためには、PP系ブレンドのベース材料であるEPBCならびにEPBC/EPRブレンドの組織構造形成機構の解明を通して、PP系ブレンドの力学物性発現機構に関する理論的な知見が必要不可欠であることは言うまでもない。このような観点からEPBCの組織構造と熔融レオロジー特性との関係の理解は、有用なPP系ブレンドの合理的な開発のみならず、その成形性を考える上にも必要とされるが、その熔融レオロジー特性に関する報告[75,76]でさえ、PPのそれら[66,77]に比べてかなり少ない。ましてEPBCの熔融レオロジー特性と分散相を形成するEPRの含有量やその分子特性との関係に関する報告においては、ほとんど皆無である。

PP系ブレンドはその高次構造や力学的性質に関する研究[65,66,73,78-82]だけでなく、成形加工性と密接に関係する熔融状態におけるレオロジー特性[72,75,76,83]ならびに成形品外観[84,85]に関する研究も広く行われている。近年、この材料は

射出成形によるバンパーおよびインストルメントパネル等の大型構造材として用いられることが多くなり，材料特性として成形品の優れた表面外観が要求されるようになってきた[65]．

PP系ブレンドにおける射出成形品表面の外観不良の1つとして，射出成形品ゲート近傍に樹脂の流動方向に対して平行に現れる筋状の凹凸が挙げられる．この筋状の凹凸は使用される金型および射出成形条件にもよるが，成形品表面に現れ，その長さが20～25mmにもおよぶことがある．ゲートから成形品まで，ある程度距離がある金型を用いた射出成形においては，例えこのような筋状の凹凸が発生したとしても，それらの一部が成形品表面に達することはほとんどなく，問題になることはなかった．しかしながら，最近，ゲートから成形品までの距離を短くする傾向が強くなってきており，ゲート近傍における筋状の凹凸の発生は成形品の表面外観を著しく損ねることになる．そのため，それらの発生を防止する成形加工指針あるいはそれらが発生しない材料が強く要求されるようになってきた．

1.2 本論文の構成

上述のように，ポリマーブレンドの開発においては，それらの組織構造形成機構，それらの熔融レオロジー特性およびレオロジー特性と成形品外観との関係についての基礎的な知見が必要不可欠である．本論文は合理的なポリマーブレンド開発のための材料設計指針を得ることを目的に上記項目に関して研究した結果をまとめたものである．以下に各章の概要を記す．

第2章～第4章では，2成分および3成分ブレンドの組織構造形成機構について議論する．第2章では，熔融混練により調製した2成分ブレンドを用いてそれらの分散相粒子サイズに対する成分ポリマーならびにブレンドのレオロジー特性，成分ポリマー間の界面張力，ブレンド組成および混練機のローター回転速度，混練時間，混練温度などの混練条件の影響について考察する．第3章では，熔融混練により調製された3成分ブレンドが形成する組織構造形成について検討するとともに，分散相粒子サイズに対する成分ポリマー間の界面張力，ブレンド組成およびブレンドのレオロジー特性の影響について第2章において2成分ブレンドに関して得ら

れた結果と比較しながら議論する．第4章では，溶融混練により調製した2成分ブレンド中に成形される共連続相構造形成を不均一組織構造に由来する過剰な界面エネルギーから予測する新たなモデルを提案するとともに，2種類のポリマーブレンド系において実験とモデルからの予想とを比較検討する．

ポリマーブレンドの組織構造は溶融混練から冷却・固化過程を経て形成されるので，溶融状態と固体状態の組織構造を関連づけて考えることは組織構造形成機構を解明する上での重要な知見となる．また，PPへのEPRの溶解が生じるPP系ブレンドでは，EPR溶解量が溶融状態と固体状態でおののおのどの程度であるか，さらには溶解したEPRに起因したポリマーブレンドの特性変化は興味深い問題である．最近，Palierneらは海島構造を形成するポリマーブレンドのレオロジー特性に対する線形粘弾性構成方程式（エマルジョンモデル）を提案している．このモデルによればポリマーブレンドのレオロジー特性は，分散相および連続相を形成するポリマーのレオロジー特性のみならず，分散相サイズ，ブレンド組成，連続相と分散相間の界面張力などの因子に大きく影響される．換言すれば，これらの因子とレオロジー特性を関係づけることができれば，レオロジー特性からポリマーブレンドの組織構造を解析することが可能となる．そこで，第5章ではまず，3種類のポリマーブレンド系のレオロジー特性に対するエマルジョンモデルの妥当性を検証する．次に，第5章で得られた知見を基に，EPBCおよびEPBC/EPRブレンドの組織構造およびレオロジー特性を検討する．第6章では，工業的に製造された4種類のEPBCを用いて，EPBC中のEPRの含有量，分子量およびプロピレン含有量の違いによるEPBCの組織構造およびレオロジー特性について考察する．固体粘弾性測定からは，固体状態におけるPPへのEPR溶解量を見積もることが可能である．さらに，見積もったEPR溶解量を用いてエマルジョンモデル，分散相粒子の熱拡散モデルおよび2次形式の混合則から推算した溶融レオロジー特性と，実測のEPBCのレオロジー特性との比較から，長時間領域に観察される第二平坦部の起源について解析する．第7章では，EPBCへのEPRのブレンドにともなう組織構造の変化およびそれらのレオロジー特性について検討を行なう．PP系ブレンドは，EPBCにEPRをブレンドして調製されるため，ブレンドのEPR分散相は，ブレンドするEPRおよび

EPBC中のEPRという複数のEPR成分から形成される．そこで，ブレンド前後のEPBCおよびEPBC/EPRブレンドの電子顕微鏡写真に画像解析を行いEPBC中でEPR分散相粒子がどのように増大するかを観察する．さらに，EPBC/EPRブレンドの熔融状態における動的粘弾性，定常流動特性および定常流動停止後の応力緩和挙動のようなレオロジー特性におよぼすブレンドしたEPRの分子特性およびブレンド組成の影響について考察する．

第8章では，PP系ブレンド射出成形品の表面外観不良について検討する．ゲート直下に現れる筋状の凹凸などの外観不良の発生機構を明らかにすることは，その防止策のための基本的な知見となる．ゲート直下に現れる凹凸は，金型内に射出されたブレンド熔融物が保圧下において冷却・固化する過程で発生する現象である．したがって，その発生原因は，定常流動中および定常流動停止後のレオロジー特性である定常流動粘度および応力緩和時間と関係づけられることが予想される．このようなレオロジー特性とゲート直下の凹凸発生との因果関係について検討する．さらに，第5章～第7章で得られた知見に基づくブレンドの組織構造，成分ポリマーの分子特性とレオロジー特性の関係から，ゲート直下の凹凸の発生防止を目的とした材料設計指針について言及する．

最後に本論文の全体を総括する．

1.3 参考文献

1. L. A. Utracki, “Polymer Alloys and Blends”, Hanser, Munich (1989).
2. 由井 浩, “ポリマー系複合材料-基礎・実践・未来-”, プラスチックエージ (2006).
3. 高分子学会編, “ポリマーアロイ-基礎と応用-”, 東京化学同人 (1981); 高分子学会編, “高性能ポリマーアロイ”, 丸善 (1991).
4. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
5. 中村元一, 井上 隆, 高分子論文集, **47**, 409 (1990).
6. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
7. A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, **29**, 2170 (1988).

8. G. Dagli, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, **36**, 2173 (1995).
9. M. E. J. Dekkers, S. Y. Hobbs, and V. H. Watkins, *Polymer*, **32**, 2150 (1991).
10. D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
11. I. H. Do, L. K. Yoon, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **32**, 1387 (1996).
12. I. Luzinov, K. Xi, C. Pagnouille, G. Huynh-Ba, and R. Jerome, *Polymer*, **40**, 2511 (1999).
13. I. Luzinov, C. Pagnouille, and R. Jerome, *Polymer*, **41**, 3381 (2000).
14. I. Kelnar, J. Kotek, B. S. Munteanu, and I. Fortelny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3647 (2003).
15. S-L. Bai, C. G'Sell, J-M. Hiver, and C. Mathieu, *Polymer*, **46**, 6437 (2005).
16. M. B. Nir, A. Ram, and J. Miltz, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1878 (1995).
17. H. Q. Xie, J. Xu, and S. Zhous, *Polymer*, **32**, 95 (1991).
18. P. Martin, C. Maquet, R. Legras, C. Bailly, L. Leemans, M. van Gurp, and M. van Duin, *Polymer*, **45**, 5111 (2004).
19. G. C. Gemeinhardt, A. A. Moore, and R. B. Moore, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1721 (2004).
20. A. N. Wilkinson, M. L. Clemens, and V. M. Harding, *Polymer*, **45**, 5239 (2004).
21. C. Laurens, C. Creton, and L. Leger, *Macromolecules*, **37**, 6814 (2004).
22. M. Freluche, I. Iliopoulos, J. J. Flat, A. V. Ruzette, and L. Leibler, *Polymer*, **46**, 6554 (2005).
23. N. Nemirovski, A. Siegmann, and M. Narins, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B34**, 459 (1995).
24. H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdic, and D. J. Meier, *Polymer*, **38**, 785 (1997).
25. N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 292 (1977).
26. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
27. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
28. B. D. Favis, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **56**, 143 (1992).

29. P. G. Ghodgaonkar and U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1656 (1996).
30. I. Delaby, B. Ernst, and R. Muller, *Rheol. Acta*, **34**, 525 (1995).
31. Y. Seo, S. M. Hong, and K. U. Kim, *Macromolecules*, **30**, 2978 (1997).
32. K. Yokoyama, Y. Fujita, N. Higashida, and T. Inoue, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **83**, 157 (1994).
33. J. Ibuki, P. Charoensirisomboon, T. Chiba, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber, and E. Koch, *Polymer*, **40**, 647 (1999).
34. P. Charoensirisomboon, T. Inoue, and M. Weber, *Polymer*, **41**, 4483 (2000).
35. M. Hemmati, H. Nazokdast, and H. S. Panahi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1129 (2001).
36. H. T. Oyama, T. Kitagawa, T. Ougizawa, T. Inoue, and M. Weber, *Polymer*, **45**, 1033 (2004).
37. R. T. Tol, G. Groeninckx, I. Vinckier, P. Moldenaers, and J. Mewis, *Polymer*, **45**, 2587 (2004).
38. P. Martin, C. Maquet, R. Legras, C. Bailly, L. Leemans, M. van Gurp, and M. van Duin, *Polymer*, **45**, 3277 (2004).
39. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C18**, 109 (1980).
40. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
41. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
42. G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, and G. G. A. Bohm, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 93 (1976).
43. R. M. Ho, C. H. Wu, and A. C. Su, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 511 (1990).
44. L. A. Utracki, *J. Rheol.*, **35**, 1615 (1991).
45. V. I. Metelkin and V. S. Blekht, *Colloid J. USSR*, **46**, 425 (1984).
46. S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **150**, 322 (1935).
47. M. S. Han, W. J. Seo, H. S. Paik, J. C. Hyun, J. W. Lee, and W. N. Kim, *Polym. J.*,

- 35**, 127 (2003).
48. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, and A. D. Gotsis, *Polymer*, **39**, 5879 (1998).
 49. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, and A. D. Gotsis, *Polymer*, **40**, 827 (1999).
 50. R. C. Willemse, E. J. J. Ramaker, J. van Dam, and A. Posthuma de Boer, *Polymer*, **40**, 6651 (1999).
 51. 升田利史郎 , 高橋雅興 , 高分子, **42**, 734 (1993).
 52. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
 53. S. Onogi and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Reviews*, **1**, 45 (1981).
 54. 李 林 , 升田利史郎 , 日本レオロジー学会誌, **17**, 145 (1989).
 55. 升田利史郎 , 来田村実信 , 小野木重治 , 日本レオロジー学会誌, **8**, 147 (1980).
 56. T. Masuda, A. Nakajima, M. Kitamura, Y. Aoki, N. Yamauchi, and A. Yoshioka, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1457 (1984).
 57. 升田利史郎 , 李 林 , 来田村実信 , 青木雄二 , 日本レオロジー学会誌, **15**, 158 (1987).
 58. P. Scholz, D. Froelich, and R. Muller, *J. Rheol.*, **33**, 481 (1989).
 59. D. Graebbling and R. Muller, *J. Rheol.*, **34**, 193 (1990).
 60. B. Brahimi, A. Ait-Kadi, A. Ajji, R. Jerome, and R. Fayt, *J. Rheol.*, **35**, 1069 (1991).
 61. W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992).
 62. M. Bousmina and R. Muller, *J. Rheol.*, **37**, 663 (1993).
 63. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
 64. J. Jansz, "Polypropylene: An A-Z reference", Karger-Kocsis J. ed., (1999), Kluwer Academic, London, p641.
 65. 野村孝夫 , 西尾武純 , 佐藤寛樹 , 佐野博成 , 高分子論文集, **50**, 27 (1993).
 66. L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", Karger-Kocsis J. ed., (1995), Chapman & Hall, London, p50.

67. H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, *Polymer*, **27**, 1497 (1986).
68. F. M. Mirabella, *Polymer*, **34**, 1729 (1993).
69. R. Mulhaupt, "Polypropylene: An A-Z reference", Karger-Kocsis J. ed., (1999), Kluwer Academic, London, p896.
70. C. Hongjun, L. Xiaolie, M. Dezhu, W. Jianmin, and T. Hongsheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 93 (1999).
71. C. Hongjun, L. Xiaolie, C. Xiangxu, M. Dezhu, W. Jianmin, and T. Hongsheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 103 (1999).
72. 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **22**, 155 (1994).
73. 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **22**, 165 (1994).
74. 野村孝夫 , 西尾武純 , 佐藤寛樹 , 佐野博成 , 高分子論文集 , **50**, 19 (1993); **50**, 87 (1993),
75. 藤山光美 , 脇野哲夫 , 鍵山安弘 , 日本レオロジー学会誌 , **19**, 76 (1991).
76. 城本征治 , 小山清人 , 高分子論文集 , **60**, 499 (2003).
77. 藤山光美 , 河村好正 , 朝枝英太郎 , 日本レオロジー学会誌 , **17**, 48 (1989).
78. M. Yamaguchi, H. Miyata, and K. Nitta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 87 (1996).
79. K. Nitta, K. Okamoto, and M. Yamaguchi, *Polymer*, **39**, 53 (1998).
80. 山口政之 , 宮田 寛 , 新田晃平 , 日本レオロジー学会誌 , **26**, 163 (1998).
81. M. Seki, H. Nakano, S. Yamauchi, J. Suzuki, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **32**, 3227 (1999).
82. M. Naiki, T. Matsumura, and M. Matsuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 46 (2002).
83. 城本征治 , 小山清人 , 日本レオロジー学会誌 , **31**, 313 (2003).
84. 向井 浩 , 川島大一郎 , 水谷治靖 , 小泉順二 , 真辺晴高 , 成形加工 , **11**, 691 (1999).
85. 田中宣隆 , 藤岡良和 , 谷本治生 , 成形加工 , **13**, 549 (2001).

第2章 2成分ポリマーブレンドの分散相粒子サイズ

2.1 緒 言

本章では、熔融混練により調製した2成分ブレンドの分散相粒子サイズについて検討する。一般に異なるポリマー同士は熱力学的に非相溶であるため、多くのポリマーブレンドはその内部に不均一な組織構造を有する[1]。この組織構造の形態およびサイズがポリマーブレンドの力学特性[2-4]およびレオロジー特性[5,6]に大きく影響することが報告されている。たとえば、ポリマーブレンドの衝撃強さは、分散相サイズ[4]や分散相間の界面間距離[2,3]に依存することが報告されている。したがって、所望の特性あるいは機能を有するポリマーブレンドの開発のためには、材料内部の不均一な組織構造の制御が重要な要素技術の1つとなる。

工業的にはポリマーブレンドは2軸押出機などの混練機を使用した熔融混練手法により製造されるため、それらの組織構造に影響する因子として、ブレンド組成、製造条件における成分ポリマーのレオロジー特性および成分ポリマー間の界面張力が挙げられる[7-12]。しかしながら、ポリマーブレンドの組織構造におよぼす上記因子の影響を定量的に取り扱った研究は少ない[7,9-12]。

本章の目的は、熔融混練により調製された2成分ブレンド中の分散相粒子サイズにおよぼす成分ポリマーならびにブレンドのレオロジー特性、成分ポリマー間の界面張力、ブレンド組成および混練機のローター回転速度、混練時間、混練温度などの混練条件の影響を明らかにすることである。本章では、ナイロン6 (PA)/スチレンアクリロニトリル共重合体 (SAN)、PA/ポリスチレン (PS)、PA/PP、SAN/PP、PS/PPおよびPP/EPRブレンドに関して、分散相粒子サイズと上記因子の関係について検討した結果を記述する。

2.2 実 験

2.2.1 試 料

本章において成分ポリマーとして用いた2種類のPA、2種類のSAN、2種類のPPならびに各1種類のPSおよびEPRの数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w および共重

Table 2-1. Codes, number- and weight-average molecular weights, and densities for component polymers employed.

polymer	code	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	$\rho^{e)}/\text{gcm}^{-3}$	remark
PA	PA1	2.2 ^{a)}	4.6 ^{b)}	0.977 ^{d)}	-
PA	PA2	1.3 ^{a)}	2.5 ^{b)}	0.977 ^{d)}	-
SAN	SAN1	6.8 ^{b)}	13.5 ^{b)}	0.907 ^{d)} , 0.943 ^{e)}	AN=24.7 ^{f)} wt%
SAN	SAN2	3.2 ^{b)}	6.1 ^{b)}	0.907 ^{d)} , 0.943 ^{e)}	AN=24.0 ^{f)} wt%
PS	PS	10.6 ^{b)}	23.9 ^{b)}	0.940 ^{d)} , 0.968 ^{e)}	-
PP	PP1	7.6 ^{b)}	81.9 ^{b)}	0.736 ^{d)} , 0.754 ^{e)}	-
PP	PP2	3.7 ^{b)}	30.4 ^{b)}	0.736 ^{d)} , 0.754 ^{e)}	-
EPR	EPR	-	-	0.759 ^{e)}	MFR=5.4 ^{g)} , C ₃ =26.3 ^{h)} wt%

^{a)}determined by titration. ^{b)}determined by gel permeation chromatography (GPC).
^{c)}determined by dilatometry. ^{d)}at 250°C. ^{e)}at 200°C. ^{f)}AN denotes acrylonitrile content
determined by elementary analysis. ^{g)}MFR denotes melt flow rate at 230 . ^{h)}C₃
denotes propylene content determined by ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR)[13].

合組成を試料コードとともにTable 2-1に示した。また、同じ表に250 および200
における成分ポリマーの密度もあわせて示した。

Table 2-2には、ペンダントドロップ法[14,15]によりFukunagaらの報告[15]にし
たがって測定した250 および200 における成分ポリマー間の界面張力を示した。
表から、PS/PPおよびSAN/PPの200 における界面張力は250 におけるそれらより
大きいことがわかる。このような温度依存性は、報告されている多くのポリマー
の組合せと同様である[14]。さらに、市販ポリマーを組合せたブレンドの溶融状態
における界面張力は、 $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{N/m}$ の範囲にある[14]ので、本章で用いた
6種類のブレンド系の界面張力の範囲は、一般に現れる界面張力のほぼ全範囲にわ
たるものと考えてよい。

Table 2-2. Interfacial tensions between the components at 200°C and 250 °C.

blend	$\gamma_{12}/10^{-3}\text{Nm}^{-1}$	
	200°C	250°C
PA/SAN	-	4.15
PA/PS	-	10.50
PA/PP	-	8.50
PS/PP	4.70	3.56
SAN/PP	7.30	7.10
PP/EPR	0.53	-

2.2.2 ブレンドの調製

ブレンドの調製には，（株）東洋精機製作所製のR-40型ローターを装着したブラベンダー型2軸混練機を用いた．この混練機のチャンバーの直径，容量およびローターと混練機内壁のクリアランスは，それぞれ40mm，60mlおよび0.25mmである．混練に際して，投入する試料体積をチャンバー容量の80%となるようにした．

熔融混練前に水分の影響を取り除くために，EPRは50℃，それ以外の成分ポリマーはすべて80℃で24hr，減圧下で乾燥した．PA/SAN，PA/PSおよびPA/PPブレンドは250℃で，PP/EPRブレンドは200℃で，また，SAN/PPおよびPS/PPブレンドは250℃および200℃の2種類の温度で熔融混練した．ブレンドは，熔融混練終了後，混練機チャンバーからすばやく取りだし，2枚の鉄板の間にはさんで冷却固化させ，厚さ約5mmのブロック状塊とした．調製したブレンドの組成は，重量比で90/10，75/25，25/75および10/90の4種類である．また，多くのブレンドは，毎分90回転（90rpm）のローター回転速度で調製したが，PA/SAN=75/25ブレンドのみ，30，90および180rpmの3種類のローター回転速度で調製した．なお，レオロジー測定に用いた各成分ポリマーも，ブレンドと同様の熱および混練履歴を付与するために，ローター回転速度90rpm，混練温度250℃あるいは200℃および混練時間5minの条件で溶

融混練した。

レオロジー測定用試料は、PAを含むブレンドでは250℃で、PAを含まないブレンドでは200℃でホットプレスにより直径25mm、厚さ2～5mmのコイン状に成形し、測定に供するまで乾燥用デシケーター中で保存した。

2.2.3 測定

成分ポリマーおよびブレンドの複素粘度の絶対値 $|\eta^*|$ の角周波数依存性の測定には、直径25mm、コーン角0.1radのコーン・プレートを着着したレオメトリックスファーマーイースト（株）製RMS Model-605およびRDS-IIを用いた。測定温度範囲は130～295℃である。

均一な高分子溶液とは異なり、内部に不均一組織構造を有する高分子溶液の粘弾性には、小さなひずみ振幅領域から強い非線形性が現れる[16]。そこで、線形範囲で測定を行なうために、すべてのブレンドに関して、あらかじめ各測定温度で角周波数100、10、1および 0.1s^{-1} で $|\eta^*|$ のひずみ振幅依存性を測定し、試料に印加する線形ひずみ振幅範囲を決定した。

成分ポリマーおよびブレンドの定常流動粘度のせん断速度依存性は、キャピラリーの長さ（ L ）と直径（ D ）の比（ L/D ）が10、20および60の3種類のキャピラリーを用いてキャピラリー型レオメータで測定した。測定温度範囲は170～295℃である。測定値にBagleyプロットによるキャピラリーの末端補正およびRabinowitsch補正を行い真のせん断速度を求めた。このようにして得た種々の温度における成分ポリマーの $|\eta^*|$ の角周波数依存性曲線および η のせん断速度依存性曲線を常法にしたがって移動することにより、滑らかな一本の合成曲線を得た。

ブレンドの組織構造の観察には、日本電子（株）製の透過型電子顕微鏡（TEM）Model TEM-200CXを用いた。ブレンドを RuO_4 で染色[17]した後、ウルトラミクロトームにより厚さ約100nmの超薄切片を切り出して観察した。

PP/EPRブレンド中の分散相粒子の数平均半径 r_n は、ピラス（株）製画像処理システムPIAS-IIを用いて、数枚のTEM写真から1000個以上の分散相粒子についての統計処理によって評価した。また、PP/EPR系以外のブレンドの分散相粒子サイズは以下に示す手法により評価した。

溶融状態のブレンドを混練機から取り出す際に分散相粒子は引き伸ばされる．伸ばされた分散相粒子を球状に戻すため，PAを含むブレンドでは250 で，PAを含まないブレンドでは200 で1min加熱溶融した後，冷却固化した．次に，ブレンドの連続相のみを溶媒に溶解させ，分散相粒子をろ過により採取した．PA，SANおよびPSを溶解させるために用いた溶媒は，それぞれギ酸，アセトンおよびクロロフォルムである．得られた分散相粒子を，（株）日立製作所製の走査型電子顕微鏡（SEM）Model X-650を用いて観察し撮影した．撮影した分散相粒子の画像解析から各ブレンドの分散相粒子の r_n を求めた．なお，本章では後述の分散相粒子サイズと混練時間の関係についての結果に基づき，ブレンド中の分散相粒子サイズの観察には，250 あるいは200 で5min溶融混練した試料を用いた．

2.3 結果と考察

2.3.1 溶融混練中のせん断速度

混練機チャンバー内における流動場は非常に複雑で，ブレンドが受ける変形速度分布を正確に求めることは困難である．しかし，式(2-1)から任意のローター回転数におけるチャンバー内の最大せん断速度 $\dot{\gamma}_{\max} [\text{s}^{-1}]$ を見積もることができる．

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{\pi(D-c)n}{60c} \quad (2-1)$$

ただし， D ， n および c はそれぞれ混練チャンバーの直径，ローター回転速度（rpm単位）およびローターと混練機内壁のクリアランスを表わす．ローター回転速度が30，90および180rpmにおける $\dot{\gamma}_{\max}$ はそれぞれ250，750および1500 s^{-1} となる．しかし，混練機チャンバー内での溶融混練では，ブレンドが受けるせん断速度として， $\dot{\gamma}_{\max}$ よりある平均せん断速度 $\dot{\gamma}_{\text{av}}$ を採用する方が妥当であると考えられる．この $\dot{\gamma}_{\text{av}}$ を次のような考察から決定した．溶融混練時にブレンドが受けるトルクは，設定されたローター回転速度に対応した $\dot{\gamma}_{\text{av}}$ における平均せん断応力 $\sigma_{\text{av}} (= \eta_{\text{av}} \dot{\gamma}_{\text{av}}$ ，ここで η_{av} は $\dot{\gamma}_{\text{av}}$ における平均せん断粘度)に比例すると考えられる．したがって，

粘度の合成曲線において混練時の2種類の成分ポリマーのトルク比と一致する粘度比を与えるせん断速度が $\dot{\gamma}_{av}$ に対応するものと考えることができる。Fig. 2-1に基準温度250℃における4種類の成分ポリマーPA1, PA2, SAN1およびSAN2の $|\eta^*|$ および η の合成曲線を示した。各成分ポリマーにおいて、黒印および白抜き印はそれぞれ $|\eta^*|$ および η を表わす。4種類の成分ポリマーの $|\eta^*|$ と η はお互いに滑らかに重なり合っており、これらにCox-Merzの経験則[18]が成立していることは明らかである。Table 2-3に、4種類の成分ポリマーの組合せに関して250℃, ローター回転速度が90rpmでのトルク比をFig. 2-1の粘度曲線のせん断速度 $220s^{-1}$ における粘度比と比較して示す。すべての成分ポリマーの組合せにおいてトルク比と粘度比はよく一致する。このことは、ローター回転速度90rpmにおいてブレンドがチャンバー内で受ける $\dot{\gamma}_{av}$ は $220s^{-1}$ に相当することを示唆する。

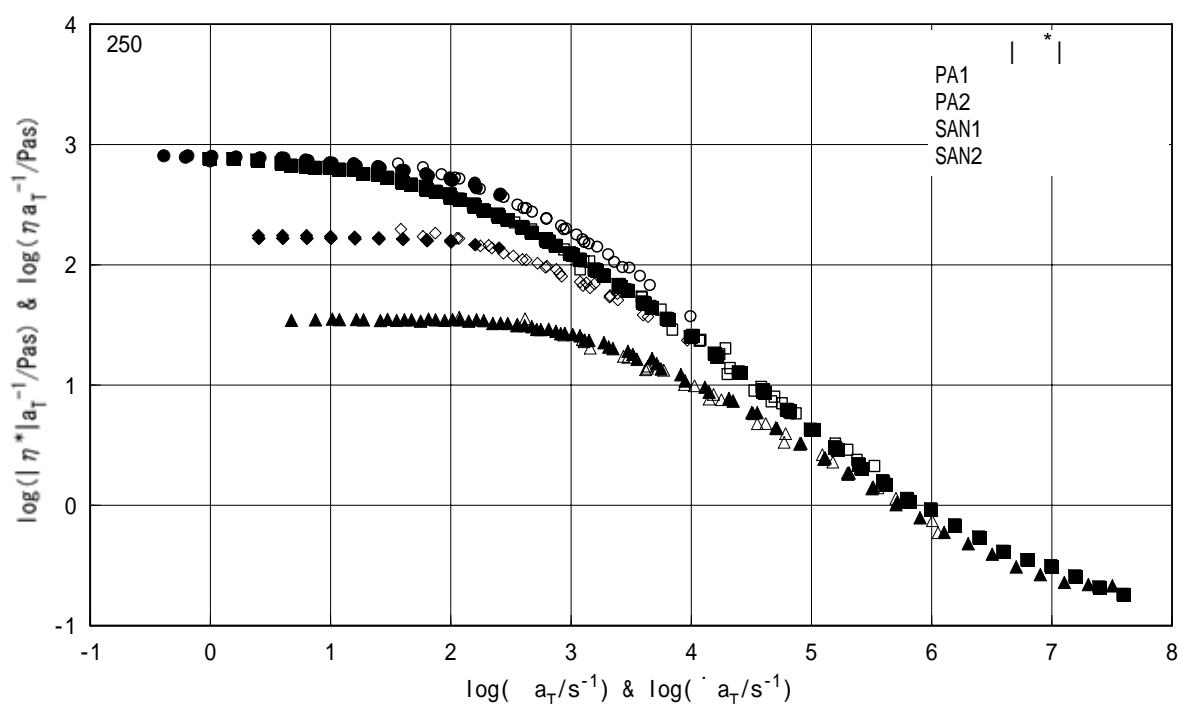


Fig. 2-1. Master curves of $|\eta^*|$ and η for component polymers at a reference temperature of 250°C. Closed and open marks represent $|\eta^*|$ and η , respectively.

Table 2-3. Torque ratios and viscosity ratios between the components at 250°C.

blend	torque ratio ^{a)}	viscosity ratio ^{b)}
PA1/SAN1	1.6	1.6
PA1/SAN2	13	12
PA2/SAN1	0.53	0.53
PA2/SAN2	4.2	4.2

^{a)}at rotor speed of 90 rpm. ^{b)}at shear rate of 220 s⁻¹.

このトルク比と粘度比の比較から，本章で用いた混練機における $\dot{\gamma}_{av}$ は次式で表せるものと考えられる．

$$\dot{\gamma}_{av} = 2.47n = 148 \frac{c\dot{\gamma}_{max}}{\pi(D-c)} \quad (2-2)$$

式(2-2)があらわす $\dot{\gamma}_{av}$ とローターの回転速度の関係は，Favisら[8]およびJordhamoら[19]により用いられた関係式と係数が異なるがほぼ同一の形式である．式(2-2)より，ローター回転速度30および180rpmにおける $\dot{\gamma}_{av}$ は，それぞれ74および440s⁻¹となる．

2.3.2 組織構造の形成

熔融混練過程におけるポリマーブレンドの組織構造の形成に関していくつかの報告がある[20-22]．それらの報告によれば，組織構造の劇的な変化は熔融混練の初期段階，つまり成分ポリマーが熔融した直後に生じ，それ以降の分散相粒子サイズはほぼ一定であるか，たとえ変化したとしてもわずかに減少するのみである．

また，分散相粒子サイズに関してTaylorは，種々の流動場にある純粘性液体媒体中におけるその媒体液体と非相溶な純粘性液体液滴の変形と分断に関する研究[23, 24]から，単純せん断流動場での分散液滴の分断に関する臨界条件が式(2-3)で示されることを明らかにした．

$$\frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\gamma_{12}} \geq \frac{16(k+1)}{19k+16} \quad (2-3)$$

$$k = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2-4)$$

ただし， η_d ， η_m ， $\dot{\gamma}$ ， γ_{12} および r はそれぞれ分散相の粘度，連続相の粘度，せん断速度，界面張力および分散相粒子半径を表わす．分散相粒子は，その表面に作用する連続相液体からの粘性応力 $\eta_m \dot{\gamma}$ がLaplace応力 $\gamma_{12} r^{-1}$ を上回った場合に引き伸ばされ，ついには破壊，分断が生じて微粒子化されることになる．さらに，式(2-3)は分散相粒子サイズが成分間の粘度比の関数であり，一定の k においては $\eta_m \dot{\gamma}$ の増加あるいは界面張力の減少につれて減少することを予測する．しかしながら，この理論には分散相粒子の体積に関する項は含まれていない．なお，式(2-3)中の左辺はWeber数と呼ばれている．

一方，Tokitaはブレンド組成を考慮に入れ，熔融混練時の分散相粒子の分断速度とその合体速度が等しく，見かけ上分散相粒子サイズが一定に達した時の平衡分散相粒子サイズ r^* を式(2-5)で表した[7]．

$$r^* = \frac{12P\gamma_{12}\phi_d}{\pi\eta_b\dot{\gamma}} \left(1 + \frac{4P\phi_d E_{DK}}{\pi\eta_b\dot{\gamma}}\right) \quad (2-5)$$

ただし， P ， ϕ_d ， η_b および E_{DK} はそれぞれ分散相粒子の衝突確率，分散相体積分率，ブレンドの粘度および破断エネルギーである．この式(2-5)は， r^* が $\eta_b \dot{\gamma}$ の増加，界面張力の減少および ϕ_d の減少とともに減少することを予測する．

上述したようにPP/EPR系以外のブレンドの分散相粒子サイズ評価は，試料採取時の分散相変形履歴を除く処理後に連続相を溶解除去して得た分散相粒子を用いて行なった．Fig. 2-2にPA1/SAN1=25/75ブレンド中のPA分散相粒子について混練機からの取り出しによって引き伸ばされた状態(A)および再熔融冷却固化により

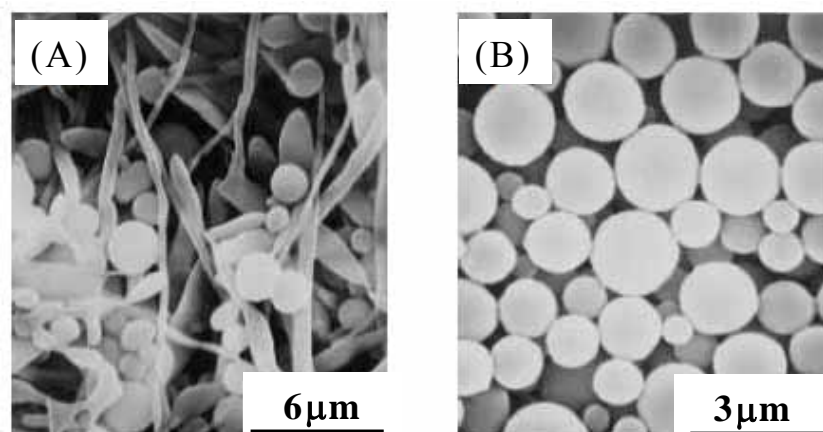


Fig. 2-2. SEM microphotographs of PA dispersed phases obtained by acetone extraction of the matrix SAN phase of PA1/SAN1=25/75 blend prepared by rotor speed of 90 rpm at 250°C. The microphotograph (A) and (B) correspond to non heat-treated sample and heat-treated sample at 250°C for 1 min, respectively. The magnification of (A) and (B) are 5000 and 10000, respectively.

球状に戻された状態(B)の典型的な電子顕微鏡写真を示した。2つの写真の比較から、PA分散相粒子が非常に伸びた状態から球状となったことがわかる。

Fig. 2-3(A)に、250℃において3種類のローター回転速度を用いて調製したPA1/SAN1=75/25ブレンドに関して分散相粒子の r_n の混練時間依存性を示した。Fig.2-3(B)には、250℃においてローター回転速度90rpmで調製したPA1/SAN1=75/25、PA1/SAN2=75/25、PA1/SAN1=90/10およびPA1/PS=75/25ブレンドに関してFig. 2-3(A)と同様の図を示した。これらの図から明らかなように、ブレンドの r_n は、混練ローター回転速度、成分ポリマーの組合せおよびブレンド組成に関係なく混練開始後の数分間で急激に小さくなり、5min後にはほぼ一定値となる。このことは、ブレンドに加えられた混練エネルギーが、熔融混練開始から5minまでは分散相粒子形成などの組織構造形成に有効に使用され、混練時間が5minを超えると、分散相粒子サイズを一定に保つため、換言すれば熔融混練中の分散相の分断速度と衝突に

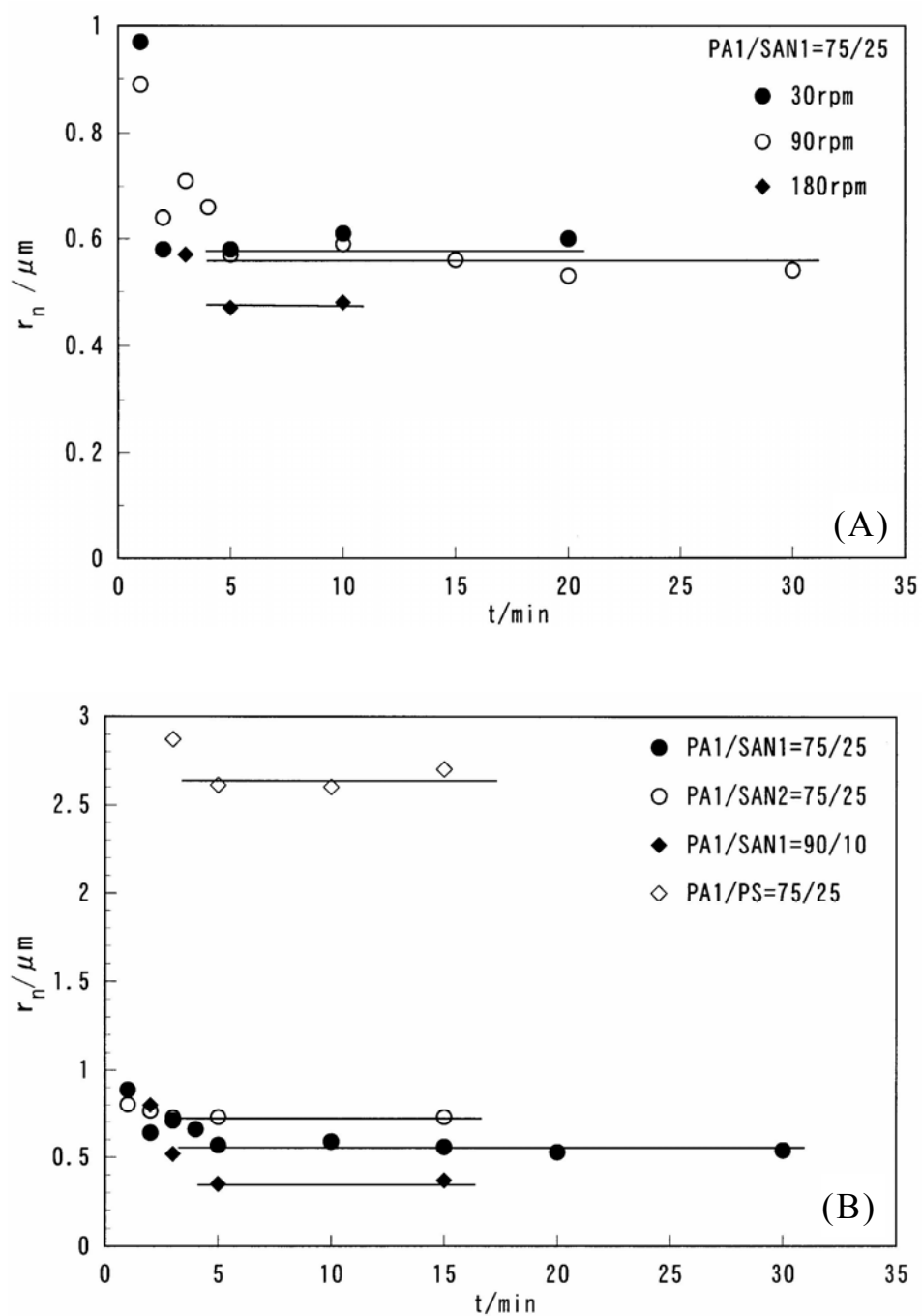


Fig. 2-3. The number-average radii of particulate dispersed phases for (A) PA1/SAN1=75/25 blends prepared by rotor speed of 30, 90 and 180 rpm at 250 °C and (B) PA1/SAN1=75/25, PA1/SAN2=75/25, PA1/SAN1=90/10 and PA1/PS=75/25 blends prepared by rotor speed of 90 rpm at 250 °C plotted against melt blending time.

よる合体速度をバランスさせるために使用されることを示唆する．これらの結果はFavisおよびMacoskoらの結果[20-22]と一致するだけでなく，分散相粒子サイズが熔融混練中に生じる分散相粒子の分断と衝突合体間のバランスにより決まるとしたTokitaの予測ともよく一致する．しかし，Fig. 2-3に示すように，到達できる分散相粒子サイズは，成分ポリマーの組合せ，ブレンド組成および混練条件によって異なる．Fig. 2-3(A)に見られるように，3種類のブレンドの分散相粒子サイズはローター回転速度の増加につれてわずかではあるが減少する．これは，ローター回転速度の増加が $\dot{\gamma}_{av}$ の増加と成分ポリマーの粘度の減少をもたらすことによる．また，Fig. 2-3(B)から明らかなように，分散相粒子サイズは，ローター回転速度が同じであっても，成分ポリマーの粘度およびブレンド組成によって変化する．これらの結果から，ブレンド中の分散相粒子サイズは分散相と連続相を形成する成分ポリマーの粘度，あるいはそれらの粘度比およびブレンドの粘度に依存することがわかる．このように，分散相サイズは，式(2-3)および式(2-5)の予想と定性的に一致する．

分散相の体積分率が16vol%以上であれば，パーコレーションによる分散相の連続化が生じる可能性が報告されている[25]が，本章で調製した少量成分組成が25 wt% (31vol%) 以下のすべてのブレンドにおいて，熔融混練条件，成分ポリマーの組合せおよびそれらの粘度にかかわらず常に少量成分ポリマーが分散相を形成した．また，これらブレンドにおいて，分散相粒子中にもう一方の成分ポリマーの粒子が含まれることはなかった．一例として，Fig. 2-4に250 で5min熔融混練したPA1/SAN1=75/25ブレンドのTEM写真を示した．このブレンドの組織構造は，PA1の連続相中にやや楕円形をしたSAN1が分散した海島構造である．この図より，SAN1分散相粒子中にPA1からなる粒子が含まれていないことがわかる．

Taylorの理論にしたがえば，ポリマーブレンドの分散相粒子サイズは成分ポリマーの粘度比の関数として表される．Favisらは，PP/ポリカーボネートブレンドにおいて分散相粒子サイズが $k=0.15$ で最小となることを報告している[8]．一方，Wuはナイロン66/EPRブレンドおよびポリエチレンテレフタレート/EPRブレンドにおいて， $k=1$ の場合に分散相粒子サイズが最小となること，およびその他のブレンド系

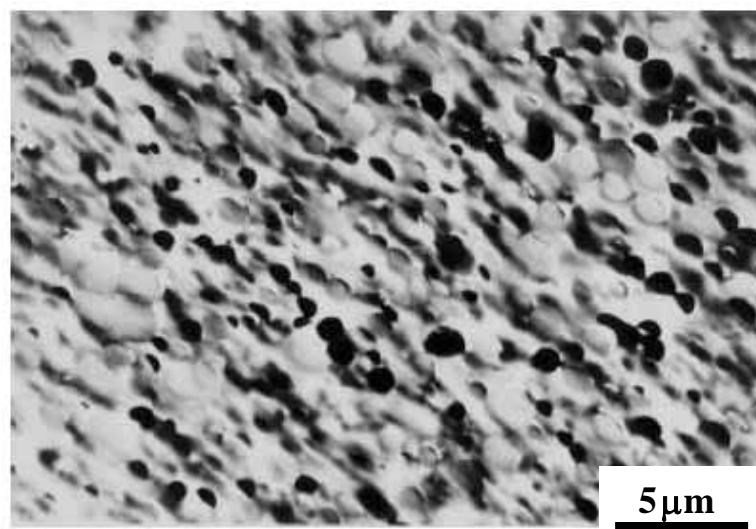


Fig. 2-4. TEM microphotograph of morphology of PA1/SAN1=75/25 blend prepared by 90 rpm at 250°C. The magnification is 5000.

においても分散相粒子サイズは $k=1$ の場合に最小になるであろうことを示した[9]．Fig. 2-5(A)にPA/SAN=75/25および25/75ブレンドにおける分散相粒子の r_n の成分ポリマーの粘度比依存性を示した．図から明らかなように，PA/SANブレンドの分散相粒子サイズが最小になる粘度比は，成分ポリマーの組合せによって異なり，PA/SAN=75/25ブレンドにおいては0.1～1の間に存在することがわかる．さらに，同一の粘度比で比較すれば，連続相を形成するポリマーの粘度が高いブレンドにおける分散相粒子サイズは，粘度が低い成分が連続相となるブレンドのそれよりも小さいことがわかる．これらの結果は，TaylorおよびTokitaの理論からの予想と定性的に一致するが，分散相粒子サイズは成分ポリマーの粘度比のみで表わすことができないことを示唆する．

Wuはナイロン66/EPRブレンドおよびポリエチレンテレフタレート/EPRブレンドに関して分散相粒子サイズ，成分ポリマーの粘度および成分ポリマー間の界面張力の関係が，式(2-3)のTaylorの式を修正した次式で表されると主張した[9]．

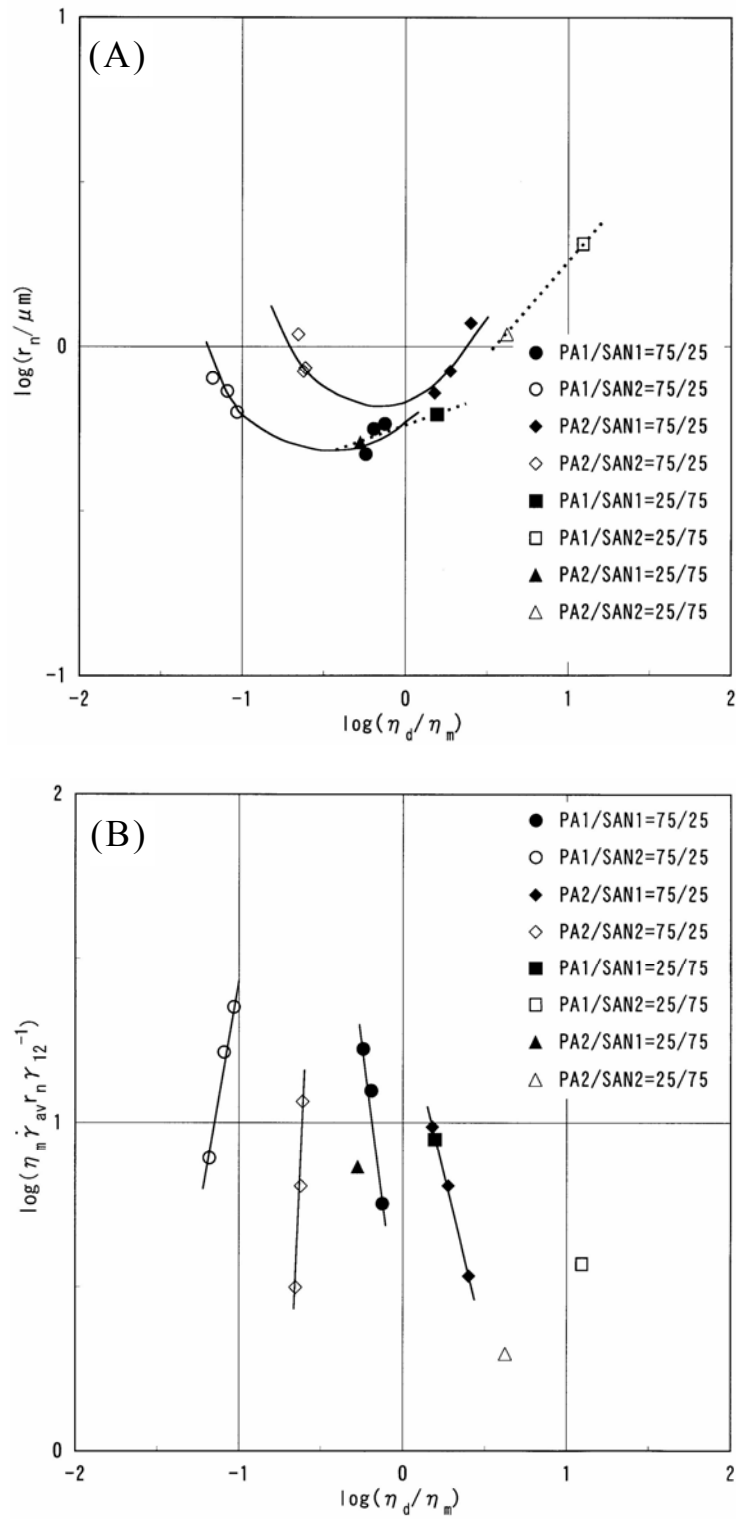


Fig. 2-5. (A) The number-average radii of particulate dispersed phases and (B) the Weber number plotted logarithmically against η_d/η_m for PA/SAN=75/25 and 25/75 blends prepared by rotor speed of 30, 90 and 180 rpm at 250°C. Subscript d and m denote dispersed and matrix phase, respectively.

$$\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} = 2k^{0.84} \quad (k \geq 1) \quad (2-6a)$$

$$\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} = 2k^{-0.84} \quad (k < 1) \quad (2-6b)$$

しかし，Favisらは彼らのブレンド系に対して式(2-6)の関係が成立しないことを示した[10]．分散相組成が25wt%であるPA/SANブレンドに関してWeber数を粘度比に対してプロットした図をFig. 2-5(B)に示す．図中の4種類のPA/SAN=75/25ブレンドでは，それぞれ3種類のローター回転速度で調製したブレンドで得られた結果を示している．図に見られるように，本章のブレンド系においても，Favisらの指摘と同様に，Weber数と粘度比の間に式(2-6)で示されるような単純な関係は成立しない．Taylorの理論は，連続相中に単一の分散相粒子が存在する理想的な系についてのものであり，本章で対象とした系中に大きさに分布がある多くの分散相粒子が存在するブレンド系にはそのまま適用できないと考えられる．さらに，Taylorの理論においては，分散相粒子を破壊する応力は連続相の流動に伴う応力のみを考慮すればよいが，本章で対象としたブレンド系では1個の分散相粒子周辺の応力場が隣接する粒子周辺の応力場と重なってしまうため，分散相粒子に作用する応力としては，分散相粒子を含んだ系全体としての流動に伴う応力を考慮する方が妥当であると考えられる．式(2-5)で表されるTokitaの理論では，分散相粒子に作用する応力はブレンドの応力で表されており，ブレンドの粘度と混練時のせん断速度の積が用いられている．

ブレンドのレオロジー特性の一例として，PA1/PS=90/10，75/25，25/75および10/90ブレンドの250 における $|\eta^*|$ の角周波数依存性と η のせん断速度依存性を成分ポリマーであるPA1およびPSの合成曲線とともにFig. 2-6に示した．4種類のブレンドの $|\eta^*|$ と η は互いに滑らかに重なり合っており，PA1/PSブレンドにおいてもCox-Merzの経験則が成立していることがわかる．ブレンドの低周波数領域には分散相粒子の存在に起因する長時間緩和機構による粘度増加が観察された[1,5,6]．一方，高周波数あるいは高せん断速度領域において，ブレンドの粘度が両成分ポリ

マーのそれらよりも低くなることが観察された．この現象は，ブレンドを調製する際の熱およびせん断によって，成分ポリマーの分子量および分子量分布が変化し，しかもその変化の程度がブレンド組成によって異なることから生じた結果[6]であると考えられる．Fig. 2-6に示したブレンドの $|\eta^*|$ および η の合成曲線から，ブレンド調製時に生じる σ_{av} を見積もることができる．Fig. 2-7(A)およびFig. 2-7(B)に，250℃で調製した分散相組成がそれぞれ25wt%および10wt%のPA/SANおよびPA/PSブレンドにおける分散相粒子の r_n の対数を σ_{av} の対数に対してプロットした．2つの図から，成分ポリマーの組合せが同じであれば，分散相粒子の r_n が分散相を形成する成分ポリマーの分子量および混練ローター回転速度に依存せず， σ_{av} が大きくなるにつれて小さくなることがわかる．なお，Fig. 2-7中の直線の傾きは， $-1/2$ であり，PA/SANおよびPA/PSブレンドの分散相粒子サイズが σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例して変化することがわかる．また，同一の σ_{av} において，PA/PSブレンドの分散相粒子の r_n は，PA/SANブレンドのそれらより大きい．この違いは，

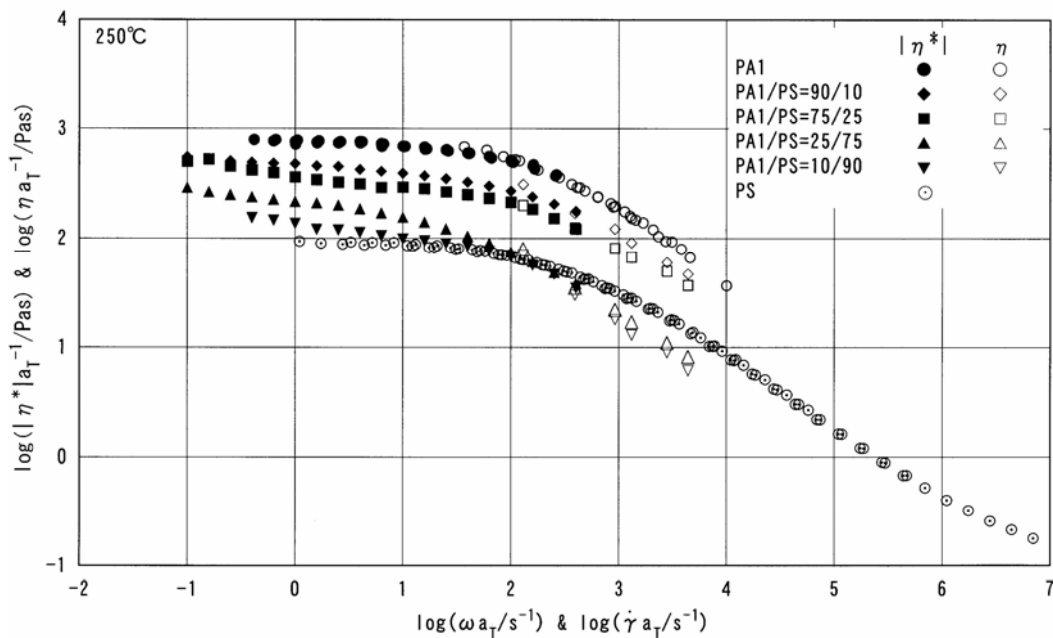


Fig. 2-6. Master curves of $|\eta^*|$ and η for four PA1/PS blends and their components at a reference temperature of 250°C. Closed and open marks represent $|\eta^*|$ and η , respectively.

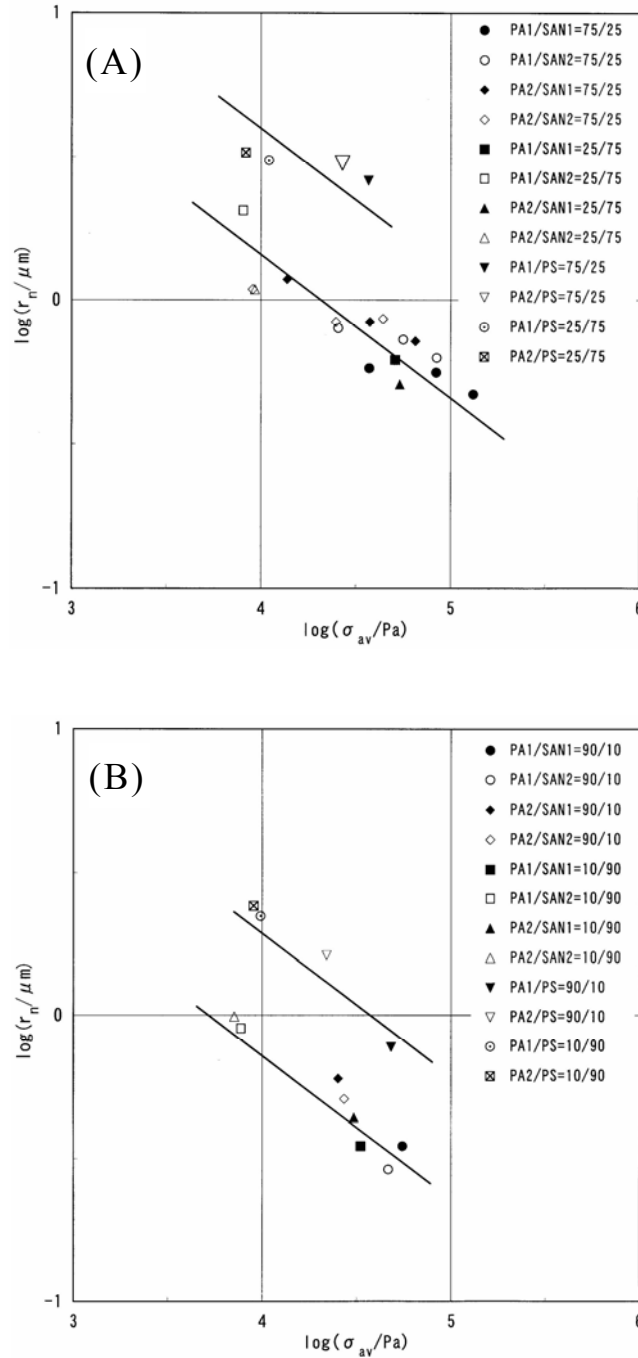


Fig. 2-7. The number-average radii of particulate dispersed phases for (A) PA/SAN=75/25, PA/SAN=25/75, PA/PS=75/25 and PA/PS=25/75 blends prepared by rotor speed of 30, 90 and 180 rpm at 250°C and (B) PA/SAN=90/10, PA/SAN=10/90, PA/PS=90/10 and PA/PS=10/90 blends prepared by rotor speed of 90 rpm at 250°C plotted logarithmically against average shear stress generated in the mixer. The slope of straight lines in these figures is $-1/2$.

TaylorおよびTokitaの理論より成分ポリマー間の界面張力および分散相組成の違いに起因していると考えられる．Fig. 2-8に，250 で調製した分散相組成がそれぞれ25wt%および10wt%であるPA/SANならびにPA/PSブレンドの分散相粒子のLaplace応力を σ_{av} に対してプロットした．図より，ブレンド系が異なっても分散相組成が同一であれば，Laplace応力対 σ_{av} の両対数プロットは，傾き1/2の1本の直線で表されることがわかる．このことは，分散相組成が同一であれば，PA/SANおよびPA/PSブレンドの分散相粒子の r_n は，成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し， σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例することを示唆する．しかし，分散相組成の違うブレンド系の直線の傾きは同じ1/2で表せるが，それぞれの直線の位置が異なる．このことは，

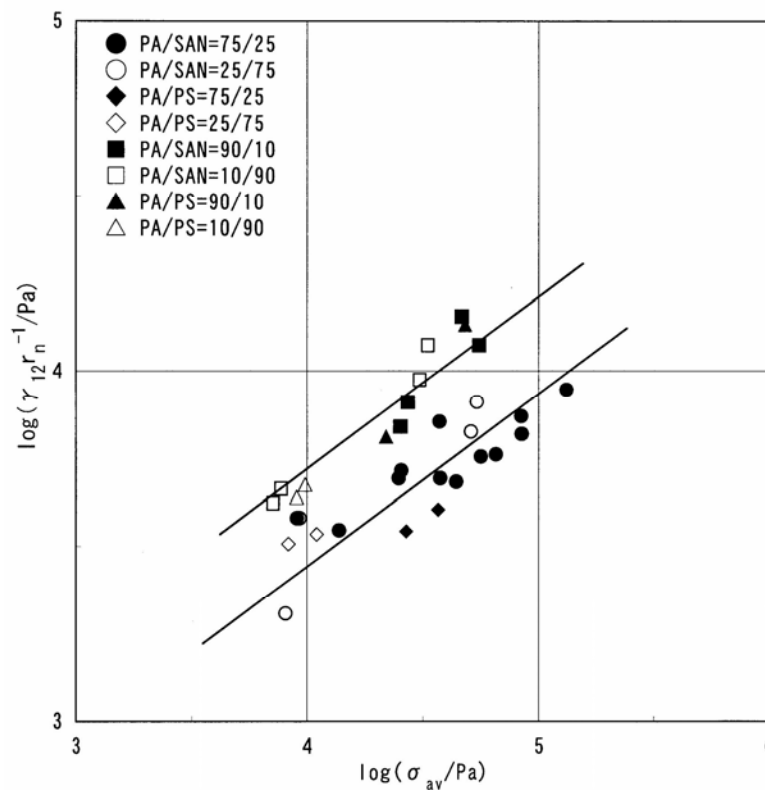


Fig. 2-8. The Laplace stress for PA/SAN and PA/PS blends with dispersed phase of 25 and 10 wt% prepared by rotor speed of 30, 90 and 180 rpm at 250°C plotted logarithmically against average shear stress generated in the mixer. The straight lines in this figure have a slope of 1/2.

σ_{av} の値が同じであっても，分散相粒子サイズは分散相組成に依存して変わること
を意味する．Tokitaの理論より，この分散相粒子サイズの分散相組成依存性は，混
練機中で分断された分散相粒子同士が衝突する確率の違いに起因していると考え
るのが妥当であろう．分散相粒子同士が衝突すれば，それら粒子は合体してより
大きな粒子になると考えられるので，衝突する確率が高ければ高いほどその大き
さは大きくなるはずである．

熔融混練時に分散相粒子同士が衝突する確率は，分散相粒子の断面積に比例す
ると考えられる．混練機中で分散相粒子が球状粒子として存在するとすれば，分
散相粒子の断面積は ϕ_d の $2/3$ 乗に比例するので，衝突確率も分散相成分の体積分率
の $2/3$ 乗に比例することになる．この考えに基づいて，Laplace応力に衝突確率 $\phi_d^{2/3}$
を乗じた値対 σ_{av} の両対数プロットをFig. 2-9(A)に示した．図より，250 で調製し
たPA/SANブレンドおよびPA/PSブレンドのすべての点が分散相組成にかかわらず
傾き $1/2$ の1本の直線で表されることがわかる．このことは，熔融混練により調製し
たPA/SANブレンドおよびPA/PSブレンドでは，それらの分散相粒子の r_n は式(2-7)
に示すように，成分ポリマーの界面張力の1乗に比例し， ϕ_d の $2/3$ 乗に比例し， σ_{av}
の $-1/2$ 乗に比例する関係が成立することを示唆する．

$$r_n = C \frac{\gamma_{12} \phi_d^{2/3}}{\sigma_{av}^{1/2}} \quad (2-7)$$

式(2-7)中の C は用いる混練装置に依存する装置定数であり，本研究で用いた装置
においては 8.8×10^{-2} となる．式(2-5)で表されるTokitaの理論において，分散相成分
の粘度に比例する破断エネルギーがブレンドの σ_{av} よりも十分に小さいと仮定すれ
ば，分散相粒子サイズは界面張力および ϕ_d の1乗に比例し， σ_{av} の -1 乗に比例するこ
とになる．式(2-7)に示した結果との相違点は， ϕ_d と σ_{av} における指数である．ただ
し，本章では ϕ_d を分散相同士の衝突確率と関連すると考えたが，Tokitaの理論では
衝突確率が ϕ_d とは独立した変数として与えられている． σ_{av} の指数の相違に関して
は，成分ポリマーならびにブレンドの弾性的性質が影響しているのではないかと

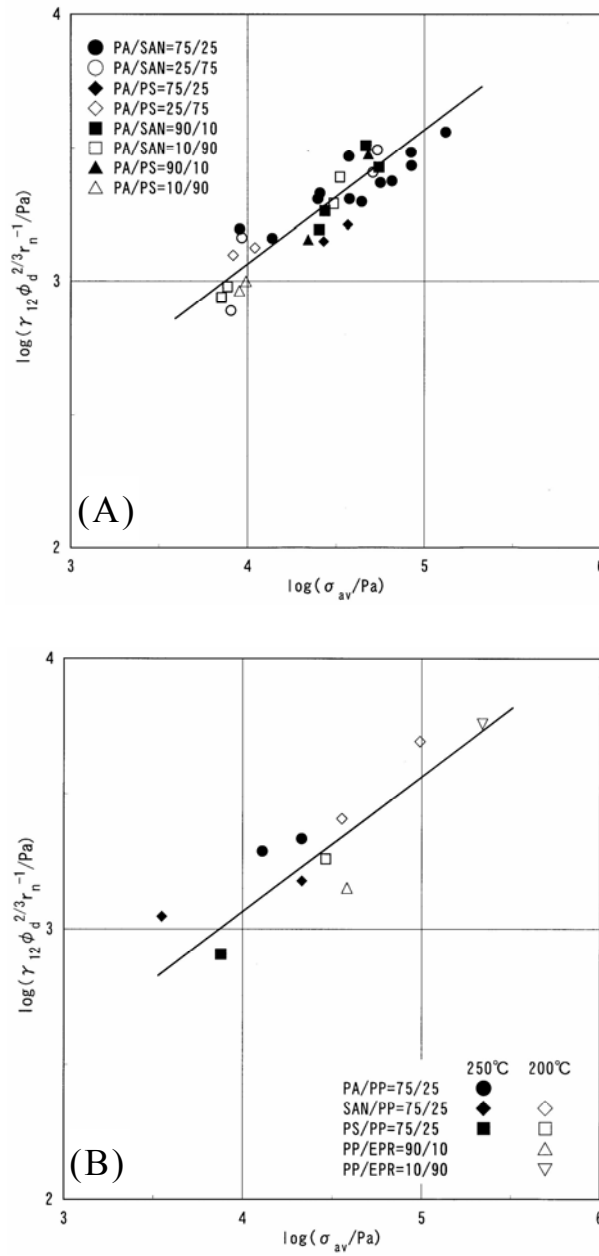


Fig. 2-9. The values of Laplace stress multiplied by $\phi_d^{2/3}$ for (A) PA/SAN and PA/PS blends with dispersed phase of 25 and 10 wt% prepared by rotor speed of 30, 90 and 180 rpm at 250°C and (B) PA/PP, SAN/PP, PS/PP and PP/EPR blends with dispersed phase of 25 and 10 wt% prepared by rotor speed of 90 rpm plotted logarithmically against average shear stress generated in the mixer. In (B), closed and open marks represent the mixing temperature at 250°C and at 200°C, respectively. The positions and the slope of straight lines in these figures are the same and the slope of these lines is 1/2.

推察している．Vanoeneは流動場における成分ポリマー間の法線応力の差により界面張力が変化し，分散相粒子の分裂挙動が異なると考察している[26]．我々は成分ポリマーおよびブレンドの弾性的性質により界面張力が変化することはないのではないかと考えているが，分散相粒子形成に関する成分ポリマーおよびブレンドの弾性的性質の影響を明らかにすることは今後の課題である．

式(2-7)の関係が，成分ポリマー間の界面張力がPA/SANおよびPA/PSブレンドと異なるPA/PP，PS/PP，SAN/PPおよびPP/EPRブレンドに関しても成立するかどうかを調べた．250 および200 で調製したこれらブレンド系に関するFig. 2-9(A)と同様のプロットをFig. 2-9(B)に示した．Fig. 2-9(B)における直線の傾きおよび位置は，Fig. 2-9(A)の直線と同じである．ばらつきはやや大きいですが，多くの実験点は図中の直線でよく表される．これらの結果は，熔融混練により調製されたブレンド中の分散相粒子の r_n が一般に式(2-7)によって表されることを示唆する．また，ここでは図示しないが，Fig. 2-5(A)に示した分散相粒子サイズの粘度比依存性において，連続相の粘度の代わりにブレンドの粘度を用いた場合でも，図中の曲線形状はFig. 2-5(A)のそれらとほぼ同一となった．これらの結果からも，分散相粒子サイズは粘度比のみでは表わすことができないと考えられる．

熔融混練法で達成できる σ_{av} の大きさには限界があるので， ϕ_d が一定の場合に分散相粒子サイズを小さくするためには，式(2-7)から成分ポリマー間の界面張力を小さくする工夫が最も有効であることがわかる．一般に，相溶化剤[27]やリアクティブプロセッシング[28]の結果として生じる分散相界面での分散相と連続相とを結びつける化学結合は，この界面張力を小さくする役割を果たしている．また，相溶化剤の添加量や単位面積あたりの化学結合の数によって界面張力の値は変化するので，当然，分散相粒子サイズも変化する．

2.4 結 言

熔融混練により調製したPA/SAN，PA/PS，PA/PP，SAN/PP，PS/PPおよびPP/EPRブレンドに関して，分散相粒子サイズにおよぼす成分ポリマー間の界面張力，ブレンド組成，ブレンドのレオロジー特性および混練条件の影響を調べて，以下

のことが明らかとなった。

- (1) 少量成分組成が25wt% (31vol%) 以下のブレンドにおいては，混練条件だけでなく成分ポリマーの組合せ，成分ポリマーの粘度比に関係なく，少量成分ポリマーが分散相を，多量成分ポリマーが連続相を形成する。
- (2) 成分ポリマーの組合せおよび混練条件に関係なく分散相粒子サイズは混練時間が5min以上でほぼ一定となり，さらに混練時間を長くしても変化しない。
- (3) 混練機のローター回転速度が高いほど，ブレンド中に形成される分散相粒子サイズは小さくなる。
- (4) 混練機中でブレンドに生じる σ_{av} が大きくなるにつれて分散相粒子サイズは小さくなる。
- (5) 混練機中で生じる σ_{av} が同一の場合，界面張力が大きい成分ポリマーの組合せ，あるいは分散相組成が大きいほど分散相粒子サイズは大きくなる。
- (6) 熔融混練により調製された分散相粒子サイズは，成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し， ϕ_d の2/3乗に比例し，混練機中でブレンドに生じる σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例する。

2.5 参考文献

- 1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich (1989).
- 2. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
- 3. A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, **29**, 2170 (1988).
- 4. G. Dagli, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Polymer*, **36**, 2173 (1995).
- 5. D. Graebing, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
- 6. 野村孝夫，西尾武純，前田修一，亀井衛一，日本レオロジー学会誌，**22**，155 (1994).
- 7. N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 292 (1977).
- 8. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
- 9. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).

10. B. D. Favis, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **56**, 143 (1992).
11. P. G. Ghodgaonkar and U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1656 (1996).
12. I. Delaby, B. Ernst, and R. Muller, *Rheol. Acta*, **34**, 525 (1995).
13. H. N. Cheng, *Macromolecules*, **17**, 1950 (1984).
14. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York (1982).
15. 福永謙二 , 前田修一 , 亀井衛一 , 高分子論文集, **53**, 352 (1996).
16. S. Onogi and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 45 (1981).
17. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
18. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
19. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
20. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
21. C. E. Scott and C. W. Macosko, *Polym. Bull.*, **26**, 341 (1991).
22. U. Sundararaj, C. W. Macosko, and S. Chi-kai, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1769 (1996).
23. G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London*, **138A**, 41 (1932).
24. G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London*, **146A**, 501 (1934).
25. J. Lyngaae-Jorgensen and L. A. Utracki, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 189 (1991).
26. H. Vanoene, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 448 (1972).
27. A. C. Patel, R. B. Brahmhatt, B. D. Sarawade, and S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1731 (2001).
28. P. Charoensirisomboon, T. Inoue, and M. Weber, *Polymer*, **41**, 4483 (2000).

第3章 3成分ポリマーブレンドの組織構造と分散相粒子サイズ

3.1 緒 言

第2章では2成分ブレンドの分散相粒子サイズについて検討した．本章では3成分ブレンドの組織構造と分散相粒子サイズについて考察する．ポリマーブレンドの有用な性質の多くは，この組織構造に由来する．それゆえ，ポリマーブレンドによる材料開発のキーポイントは，不均一な組織構造の制御にある．このような理由で，成分ポリマー間の相溶性制御[1-6]だけでなく，ポリマーブレンドの組織構造の発現機構[7-10]あるいは組織構造制御[11-20]に関する研究がこれまで数多く行われてきた．また，ポリマーブレンドの組織構造と種々の物性の相関を明らかにするための研究も盛んに行われている[21-30]．ポリマーブレンドの組織構造は，成分ポリマーの数が増えることにより多様になる．例えば2成分ブレンドに成分ポリマーが1つ加わることによって，ブレンド内部に形成される組織構造は，1つの成分ポリマーのみが連続相を形成する場合でも，4種類観察される[7,8]．このような3成分ブレンドの組織構造発現機構に関する研究[7-10]はすでにいくつか報告されているが，分散相粒子サイズなどの組織構造の大きさを定量的に取り扱った研究はほとんど知られていない．

本章では，熔融混練により調製した3成分ブレンドであるPA/SAN/PPおよびPA/PS/PPブレンドの組織構造ならびに分散相粒子サイズにおよぼす成分ポリマー間の界面張力，ブレンド組成およびブレンドのレオロジー特性の影響について考察する．

3.2 実 験

3.2.1 試 料

Table 3-1に，本章において成分ポリマーとして用いた各2種類のPAおよびSANならびに各1種類のPSおよびPPの M_n および M_w を試料コードとともに示した．また，同じ表に，SANの共重合組成およびディラトメーターにより測定した250℃における熔融状態の成分ポリマーの密度もあわせて示した．

Table 3-1. Sample codes, number- and weight-average molecular weights and densities for component polymers employed.

polymer	code	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	$\rho^{c)}/\text{gcm}^{-3}$	remark
PA	PA1	2.2 ^{a)}	4.6 ^{b)}	0.977	-
PA	PA2	1.3 ^{a)}	2.5 ^{b)}	0.977	-
SAN	SAN1	6.8 ^{b)}	13.5 ^{b)}	0.907	AN=24.7 ^{d)} wt%
SAN	SAN2	3.2 ^{b)}	6.1 ^{b)}	0.907	AN=24.0 ^{d)} wt%
PS	PS	10.6 ^{b)}	23.9 ^{b)}	0.940	-
PP	PP	7.6 ^{b)}	81.9 ^{b)}	0.736	-

^{a)}determined by titration. ^{b)}determined by GPC. ^{c)}determined by dilatometry at 250°C.

^{d)}AN denotes acrylonitrile content determined by elementary analysis.

3.2.2 ブレンドの調製

種々のブレンドは，第2章と同様に（株）東洋精機製作所製のR-40型ローターを装着したブラベンダー型2軸混練機を用いて調製した．混練温度，混練時間および混練時のローター回転速度は，それぞれ250℃，5minおよび90rpmである．なお，第2章で記述したようにローター回転速度が90rpmの場合，ブレンドが混練機中で受ける $\dot{\gamma}_{av}$ は 220s^{-1} となる．

溶融混練前に水分の影響を取り除くため，すべての成分ポリマーを80℃で24hr，減圧下で乾燥した．PA，SANおよびPPからなるブレンドを，それらの組成が重量比で6/1/1となるように調製した．また，PA/PS/PPブレンドでは，多量成分をPAとして，PA/PS/PP=12/3/1，6/1/1および12/1/3の3種類の組成を有するブレンドを調製した．あらかじめペレットの状態で混ぜ合わせた成分ポリマーを予熱しておいた混練機のチャンバーに投入し，溶融混練した．ブレンドの取り出しおよびレオロジー測定用試料の作成は，第2章と同様である．

3.2.3 測定

溶融状態におけるブレンドの $|\eta^*|$ の角周波数依存性を，直径25mm，コーン角0.1

radのコーン・プレートを装着したレオメトリックスファーマーイースト（株）製のRDS-IIを用いて250 で測定した。内部に不均一な組織構造を有する高分子液体の粘弾性には、小さなひずみ振幅領域においても強い非線形性の発現が知られている[31]。それゆえ、測定値が印加したひずみ振幅に依存しない線形範囲ですべての測定を行った。

ブレンドの組織構造の観察には、日本電子（株）製のTEM Model TEM-200CXを使用した。ブレンドをRuO₄により染色[32]した後、ウルトラミクロトームにより厚さ約100nmの超薄切片を切り出して観察に供した。なお、RuO₄により染色される度合いは、PP>PA>SAN (PS) であった。

分散相粒子の観察は、第2章と同様に連続相を形成している成分ポリマーを溶媒抽出し、分散相粒子をミクロ多孔膜でろ過した後、（株）日立製作所製SEM Model X-650を用いて行った。なお、連続相あるいは分散相を形成しているPAおよびSANは、それぞれギ酸およびアセトンを用いて除去した。分散相粒子サイズおよびその分布は、ピラス（株）製PIAS-II画像処理システムを用いて統計的処理を行い決定した。

溶融状態における成分ポリマーの間の界面張力は、ペンダントドロップ法によりFukunagaらの報告にしたがって測定した[33,34]。Table 3-2に、250 における成分ポリマー間の界面張力を示した。

Table 3-2. Interfacial tensions between the components at 250°C.

blend	$\gamma_{12}/10^{-3}\text{Nm}^{-1}$
PA/SAN	4.15
PA/PS	10.50
PA/PP	8.50
SAN/PP	7.10
PS/PP	3.56

3.3 結果と考察

3.3.1 3成分ブレンドの組織構造

Fig. 3-1に成分3を連続相,成分1および2を分散相とする3成分ブレンドに現れる4種類の組織構造を模式的に示した。Fig. 3-1(A)は成分2の中に成分1が存在するコアシェル型分散相構造であり, Fig. 3-1(B)はFig. 3-1(A)とは逆に成分1中に成分2が存在する同タイプの分散相構造である。Fig. 3-1(C)は2つの成分が互いに付着した場合の付着型分散相構造であり, Fig. 3-1(D)は2つの成分が別々に分散相を形成した単一成分型分散相構造を表わす。このような組織構造を,成分ポリマー間の界面張力およびブレンド組成から予測可能であるとするいくつかの報告がある[7-10]。

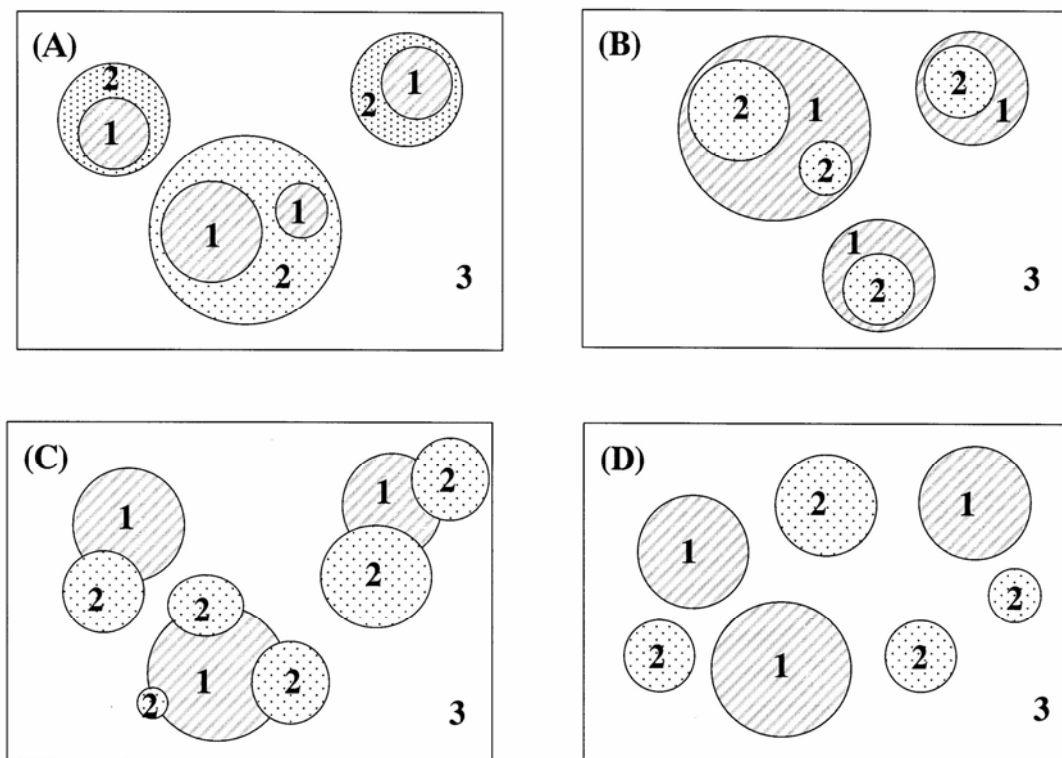


Fig. 3-1. Schematic description of (A) dispersed particles of component 1 encapsulated by component 2, (B) dispersed particles of component 2 encapsulated by component 1, (C) dispersed particles of component 1 and 2 stuck partially each other, (D) separately dispersed particles of component 1 and 2, in a ternary polymer blend.

Hobbsらは、溶融混練により調製した3成分以上の多成分系ブレンドの組織構造が成分ポリマー間の界面張力から計算されるHarkinの拡張係数 λ によって予測可能であることを報告している[7]。成分3を連続相、成分1および2を分散相とする3成分ブレンドにおいて、成分1上への成分2の拡張係数 λ_2 は式(3-1a)で定義される。

$$\lambda_2 = \gamma_{31} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (3-1a)$$

$$\lambda_1 = \gamma_{23} - \gamma_{12} - \gamma_{13} \quad (3-1b)$$

$$\lambda_3 = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23} \quad (3-1c)$$

ただし、 γ_{ij} は成分iとjの間の界面張力を表わす。 λ_2 が正の場合、成分2は成分1上に無限に広がり、結果としてFig. 3-1(A)に示すような成分2が成分1の周りを取り囲んだコアシェル型分散相構造が現れる。また、式(3-1b)に示した成分2上への成分1の拡張係数 λ_1 が正の場合には、Fig. 3-1(B)に示した成分1が成分2の周りを取り囲んだコアシェル型分散相構造となる。一方、 λ_2 および λ_1 がともに負の場合には、Fig. 3-1(D)に示した成分1および2が個別に分散した単一成分型分散相構造が発現する。しかし、Inoueら[8]が指摘しているように、このような2つの分散相に関してのみ λ_1 および λ_2 を計算する方法では、Fig. 3-1(C)の付着型分散相構造とFig. 3-1(D)の単一成分型分散相構造との区別は基本的にできない。これを可能にするためには、もう1つの λ を考慮するが必要となる。式(3-1c)に示した上記の系における拡張係数 λ_3 が正であれば、Fig. 3-1(D)の単一成分型分散相構造が現れることになり、 λ_3 が負であれば、Fig. 3-1(C)の付着型分散相構造が発現することになる。

一方、Inoueらは溶融混練により調製されるポリマーブレンドの組織構造を論じる際には、界面張力の釣り合いを2次元の問題として取り扱う必要があるとして、液体3成分間の界面張力の釣り合いを考慮したNeumannの3角形概念を採り入れて3成分ブレンドの組織構造を考察した[8]。Fig. 3-2に液体1と3の間に存在するレンズ形状をした液体2の一例を示す。図中のレンズ端の角度を θ_2 とすると、余弦定理より式(3-2)が成立する。

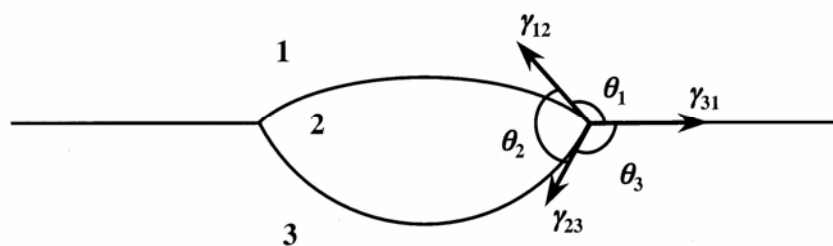


Fig. 3-2. Schematic description of interfacial tension balance at interface of three liquids.

$$\cos \theta_2 = \frac{\gamma_{31}^2 - \gamma_{12}^2 - \gamma_{23}^2}{2\gamma_{12}\gamma_{23}} \quad (3-2)$$

ただし， $|\cos \theta_2| \leq 1$ の場合のみ， $\cos \theta_2$ は実際の三角関数と一致する． $\cos \theta_2$ によって液体2のレンズ形状および存在位置が変化する．すなわち， $-1 < \cos \theta_2 < 1$ の場合には，Neumannの3角形が形成可能であるから，液体2は液体1と3の間に存在し，無限に拡がることのないため，Fig. 3-1(C)に示した付着型分散相構造が形成される．また， $\cos \theta_2 \geq 1$ の場合，液体2は無限に拡がり，液体1と3の界面は消失するので，Fig. 3-1(A)に示した成分1の周りを成分2が取り囲んだコアシェル型分散相構造が現れる．一方， $\cos \theta_2 \leq -1$ の場合は次の2種類の組織構造が予測できる． θ_1 および θ_3 をFig. 3-2に示したようにとれば， $\cos \theta_1 \geq 1$ の場合はFig. 3-1(B)に示した成分2の周りを成分1が取り囲んだコアシェル型分散相構造が現れ， $\cos \theta_3 \geq 1$ の場合はFig. 3-1(D)に示した単一成分型分散相構造が現れる．

3成分ブレンドに現れる組織構造を，成分ポリマー間の界面張力のみから予測する上述の2つの手法とは異なり，ブレンドの熔融混練前後の自由エネルギー変化 ΔG からブレンドの組織構造を予測する手法が報告されている[10]．ブレンドの熔融混練前後の ΔG は，非相溶なポリマー同士間の界面に由来するエンタルピーおよびエントロピー変化，すなわち界面自由エネルギー変化 Δg に相当する．この Δg は，微小なエントロピー変化を無視すれば，ブレンドの単位体積当りのエンタルピー変化そのものになるので，Fig. 3-1(A)，Fig. 3-1(B)およびFig. 3-1(D)に示した組

組織構造の $\Delta g(A)$, $\Delta g(B)$ および $\Delta g(D)$ は , それぞれ次の式(3-3a) , 式(3-3b)および式(3-3c)のように書ける .

$$\Delta g(A) = S_{12}\gamma_{12} + S_{23}\gamma_{23} = (6\pi^{1/2})^{2/3}[\phi_1^{2/3}\gamma_{12} + (\phi_1 + \phi_2)^{2/3}\gamma_{23}] \quad (3-3a)$$

$$\Delta g(B) = S_{12}\gamma_{12} + S_{13}\gamma_{13} = (6\pi^{1/2})^{2/3}[\phi_2^{2/3}\gamma_{12} + (\phi_1 + \phi_2)^{2/3}\gamma_{13}] \quad (3-3b)$$

$$\Delta g(D) = S_{13}\gamma_{13} + S_{23}\gamma_{23} = (6\pi^{1/2})^{2/3}(\phi_1^{2/3}\gamma_{13} + \phi_2^{2/3}\gamma_{23}) \quad (3-3c)$$

ただし , S_{ij} および ϕ_i はそれぞれ単位体積中の成分iとj間の界面積および成分iの体積分率を表わす . 式(3-3)より求められる各組織構造についての Δg の比較から , エネルギー的に最も安定な組織構造が決定できる . この理論の特徴は , 成分ポリマー間の界面張力だけではなく , 成分ポリマーの体積分率をも考慮していることにある .

Table 3-2の成分ポリマー間の界面張力から算出した各ブレンドにおける λ とNeumannの3角形の $\cos\theta$ を Table 3-3に , 熔融混練前後の Δg を Table 3-4に示した . Table 3-3から明らかなように , PA/SAN/PPおよびPA/PS/PPブレンドの λ は , 連続相と分散相を形成する成分ポリマーのどのような組合せにおいてもすべて負になる . また , 本章で用いたブレンドにおけるNeumannの3角形の $\cos\theta$ は , すべて $-1 < \cos\theta < 1$ の範囲にある . このように , λ およびNeumannの3角形の $\cos\theta$ の値は , すべてのPA/SAN/PPおよびPA/PS/PPブレンド内部にFig. 3-1(C)に示した付着型分散相構造の

Table 3-3. The calculated values of spreading coefficient λ and $\cos\theta$ in Neumann's triangle for PA/SAN/PP and PA/PS/PP blends.

blend	λ				$\cos\theta$			
	λ_{PA}	λ_{SAN}	λ_{PS}	λ_{PP}	θ_{PA}	θ_{SAN}	θ_{PS}	θ_{PP}
PA/SAN/PP	-5.55	-2.75		-11.45	-0.55	0.08		-0.87
PA/PS/PP	-15.44		-5.56	-1.56	-0.95		-0.68	0.42

Table 3-4. The calculated values of interfacial energy change Δg for PA/SAN/PP and PA/PS/PP blends.

blend	component1	component2	matrix	$g/10^{-3}\text{Nm}$		
				(A)	(B)	(D)
PA/SAN/PP=6/1/1	SAN	PP	PA	26.6	18.7	17.1
PA/PS/PP=12/3/1	PS	PP	PA	22.9	24.5	24.5
PA/PS/PP=6/1/1	PS	PP	PA	22.0	26.9	24.7
PA/PS/PP=12/1/3	PS	PP	PA	20.9	29.0	23.5
SAN/PA/PP=6/1/1	PA	PP	SAN	23.8	19.9	14.5
PP/PA/SAN=6/1/1	PA	SAN	PP	16.3	18.9	16.6

発現を予測する．一方，Table 3-4の Δg は，PA/SAN/PPブレンドでPAおよびSANが連続相を形成する場合には，Fig. 3-1(D)の単一成分型分散相構造の発現を予測し，PPが連続相を形成する場合にはPAの周りをSANが取り囲んだコアシェル型分散相構造の発現を予測する．また，PA/PS/PPブレンドにおいては，ブレンド組成が異なってもPSの周りをPPが取り囲んだコアシェル型分散相構造の発現を予測する．

Fig. 3-3に，PA1/SAN1/PPブレンドのTEM写真を示した．Fig. 3-3(A)より，PA1/SAN1/PP=6/1/1ブレンドではPA1が形成する連続相中にPPおよびSAN1成分がそれぞれ比較的大きな分散相粒子および小さい分散相粒子を個別に形成していることがわかる．また，Fig. 3-3(B)に見られるように，SAN1/PA1/PP = 6/1/1ブレンドでは，SAN1連続相中にPA1およびPPが個別に分散相を形成する．このブレンドにおいて，大きい分散相粒子はPP成分であり，小さい分散相粒子はPA1成分である．Fig. 3-3(C)に示すように，PP/PA1/SAN1=6/1/1ブレンドの組織構造は，単一成分型分散相構造を形成する上記ブレンドとは異なり，PP連続相中にPA1粒子が内部に存在するSAN1成分が分散相粒子を形成するコアシェル型分散相構造である．さらに，ここでは図示していないが，PAあるいはSAN成分ポリマーの分子量が異なるブレ

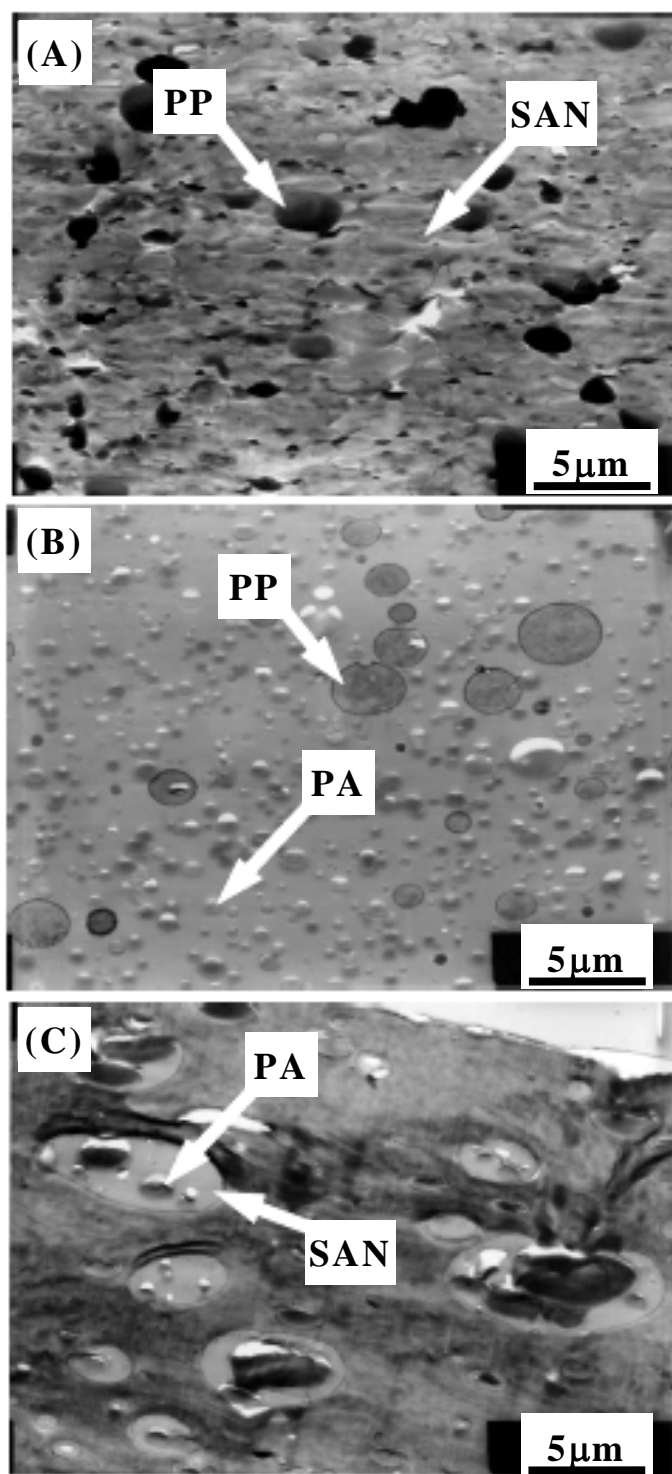


Fig. 3-3. TEM microphotographs of (A) PA1/SAN1/PP=6/1/1, (B) SAN1/PA1/PP=6/1/1 and (C) PP/PA1/SAN1=6/1/1 blends. The magnification is 6000.

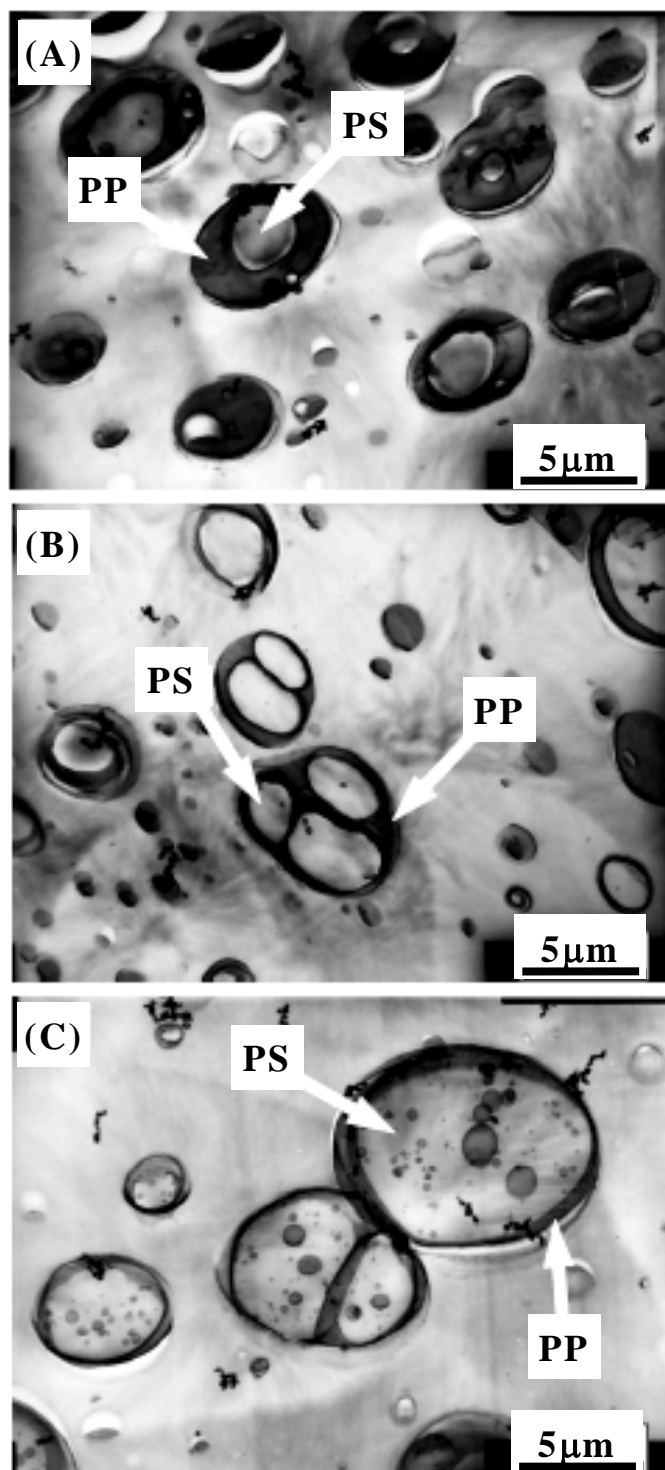


Fig. 3-4. TEM microphotographs of (A) PA1/PS/PP=12/3/1, (B) PA1/PS/PP =6/1/1 and (C) PA1/PS/PP=12/1/3 blends. The magnification is 9000.

ンドにおいても，ブレンド組成が同一であれば，これらと同様の組織構造になる．また，Fig. 3-4に，PA1/PS/PPブレンドのTEM写真を示す．図より，PA1/PS/PPブレンドの組織構造は，ブレンド組成が異なるにもかかわらず，すべてPP分散相粒子中にPS分散相粒子が存在するコアシェル型分散相構造であることがわかる．ただし，PP分散相粒子サイズだけでなく，PP相内部のPS粒子サイズは，ブレンド組成によって異なる．また，PA1/PS/PP=12/1/3ブレンドにおいては，コアPS相中にさらにPP分散粒子相が形成された複合型PP分散粒子構造であることがわかる．このように，これら観察結果のすべてが，Table 3-4の熔融混練前後の Δg による予測と一致し，Table 3-3の λ およびNeumannの3角形によるそれとは全く一致しない．これらの結果は，熔融混練による3成分ブレンドの組織構造は，熔融混練前後の Δg が最小になる組織構造であることを強く示唆する．本章と λ およびNeumannの3角形から3成分ブレンドの組織構造の予知が可能であるとする報告[7-9]との相違は，成分ポリマー間の界面張力が実測値か，それとも計算値かに起因するのかもしれない．ここで，3成分ブレンドの組織構造が熔融混練前後の Δg からの予測と一致することは，熔融混練という複雑な流動場において成分ポリマー界面に平衡状態が達成されていることを示唆する．この界面平衡状態は容易には達成しないであろうと思われるが，数 μm 程度の分散相粒子においては界面エネルギー支配となり平衡状態としての組織構造が形成されていると考えられる[8]．しかし，本章で調製したブレンドは組成が異なる系を含めてわずか6種類であり，付着型分散相構造の予測も含めて，今後，多くのブレンド系における組織構造を確認する必要があると考える．

3.3.2 分散相粒子サイズ

Fig. 3-3およびFig. 3-4に示したブレンドのTEM写真からも明らかなように，3成分ブレンドにおける分散相粒子サイズは，2成分ブレンドと同様に不均一である．その一例として，Fig. 3-5にSAN2/PA2/PP = 6/1/1ブレンドの分散相粒子半径の累積分率を示した．図中の黒印は，連続相を形成しているSANだけをアセトンにより溶解し，ろ取したPA2およびPPからなる混合分散相粒子に関する結果である．一方，白抜き印は，この混合分散相粒子から，ギ酸でさらにPA2分散相粒子を溶解除去し

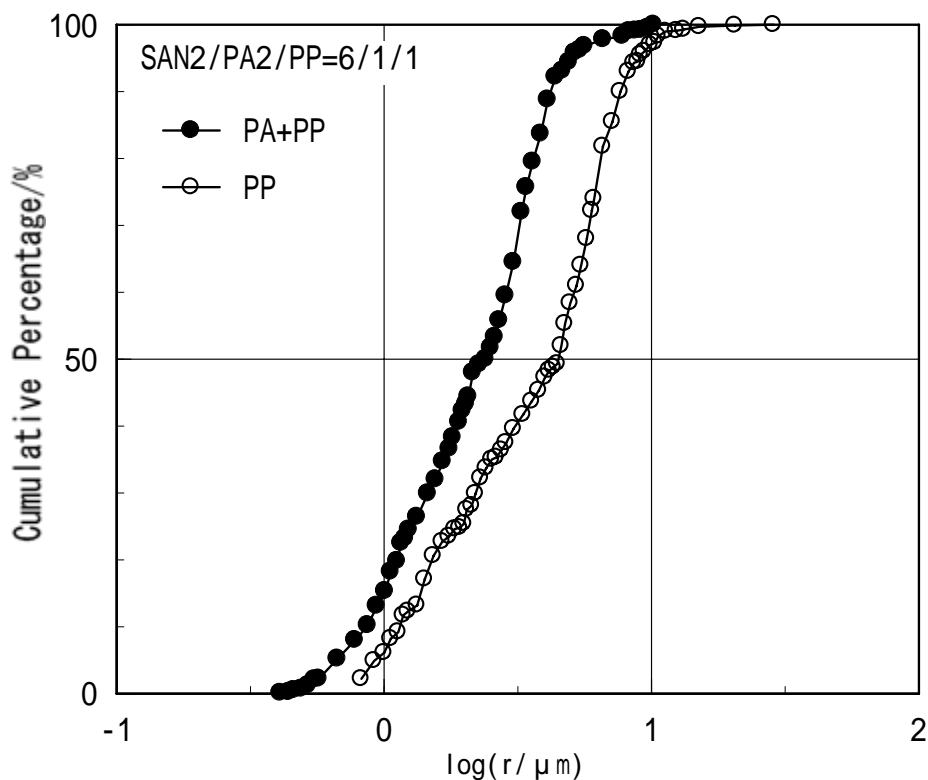


Fig. 3-5. The cumulative percentage of number of PA and PP particles plotted against the logarithms of radius of dispersed particle for SAN2/PA2/PP=6/1/1 blend.

たあとのPP分散相粒子に関する結果である．SAN2/PA2/PP = 6/1/1ブレンド中に存在するPP分散相粒子サイズは，Fig. 3-5に示したPP分散相粒子半径の分布を用いて r_n を評価した．もう一方の成分ポリマーであるPA2が形成する分散相粒子の r_n は式(3-4)から計算により求めた．

$$r_{n(PA)} = \left[\frac{V_{PA} r_{n(PA+PP)}^3 r_{n(PP)}^3}{(V_{PA} + V_{PP}) r_{n(PP)}^3 - V_{PP} r_{n(PA+PP)}^3} \right]^{1/3} \quad (3-4)$$

ただし， V_i ， $r_{n(i)}$ および $r_{n(i+j)}$ はそれぞれi成分の体積，i成分が形成する分散相粒子の数平均半径およびi，j両成分の分散相粒子の数平均半径を表わす．PA/SAN/PP = 6/1/1ブレンドにおいても，PP分散相粒子の r_n は実測により決定したが，SAN成分

のそれらは式(3-4)と同様の式から算出した．また，PA/PS/PPブレンドでは，連続相を形成するPAをギ酸で溶解除去し，PS分散粒子を含むPP分散相粒子の r_n を求めた．Table 3-5に各ブレンドで得られた分散相粒子の r_n を示した．

Table 3-5. Number-average radii of dispersed phases for blends and average shear stress in the melt blending process at 250°C.

blend	dispersed phase	$r_n/\mu\text{m}$	$\sigma_{av}/10^4\text{Pa}$
PA1/SAN1/PP=6/1/1	SAN	0.56	5.05
	PP	1.75	
PA1/SAN2/PP=6/1/1	SAN	0.68	4.43
	PP	2.41	
PA2/SAN2/PP=6/1/1	SAN	1.11	2.21
	PP	2.62	
PA1/PS/PP=12/3/1	PP ^{a)}	2.46	3.40
PA2/PS/PP=12/3/1	PP ^{a)}	4.02	0.98
PA1/PS/PP=6/1/1	PP ^{a)}	1.47	2.73
PA2/PS/PP=6/1/1	PP ^{a)}	2.82	0.94
PA1/PS/PP=12/1/3	PP ^{a)}	2.26	4.35
PA2/PS/PP=12/1/3	PP ^{a)}	3.72	1.15
SAN1/PA1/PP=6/1/1	PA	0.43	4.21
	PP	1.35	
SAN1/PA2/PP=6/1/1	PA	0.53	2.52
	PP	1.76	
SAN2/PA2/PP=6/1/1	PA	1.82	0.39
	PP	4.15	

a) PS dispersed phases are encapsulated by PP phases.

第2章において，2成分ブレンドの分散相粒子の r_n が式(2-7)で表されることを示した．式(2-7)より2成分ブレンドの r_n は，成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し， ϕ_d の $2/3$ 乗に比例し，混練機中での σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例する．式中の分散相成分の体積分率に関する項 $\phi_d^{2/3}$ は，溶融混練中に分散相粒子同士が衝突合体する確率に相当する．この2成分ブレンドにおける結果は，3成分ブレンドの分散相粒子サイズの各種因子への依存性について有用な指針を与えてくれると考えられる．

混練機中でブレンドに生じる σ_{av} は，各ブレンドの粘度と混練時のせん断速度の積から求めることができる．ブレンドの粘度曲線の一例として，Fig. 3-6に250における3種類のPA/SAN/PPブレンドの $|\eta^*|$ の角周波数依存性曲線を示した．これら曲線の低周波数領域には分散相粒子由来の長時間緩和機構に起因する粘度増加が観察される[23,24]．ここで，不均一な組織構造を有するブレンドの粘度においてCox-Merz則[35]は成立しないことが多いと報告されている[1]．しかし，本章で用いた成分ポリマーも含んだ種々の2成分ブレンドの $|\eta^*|$ の角周波数依存性曲線と

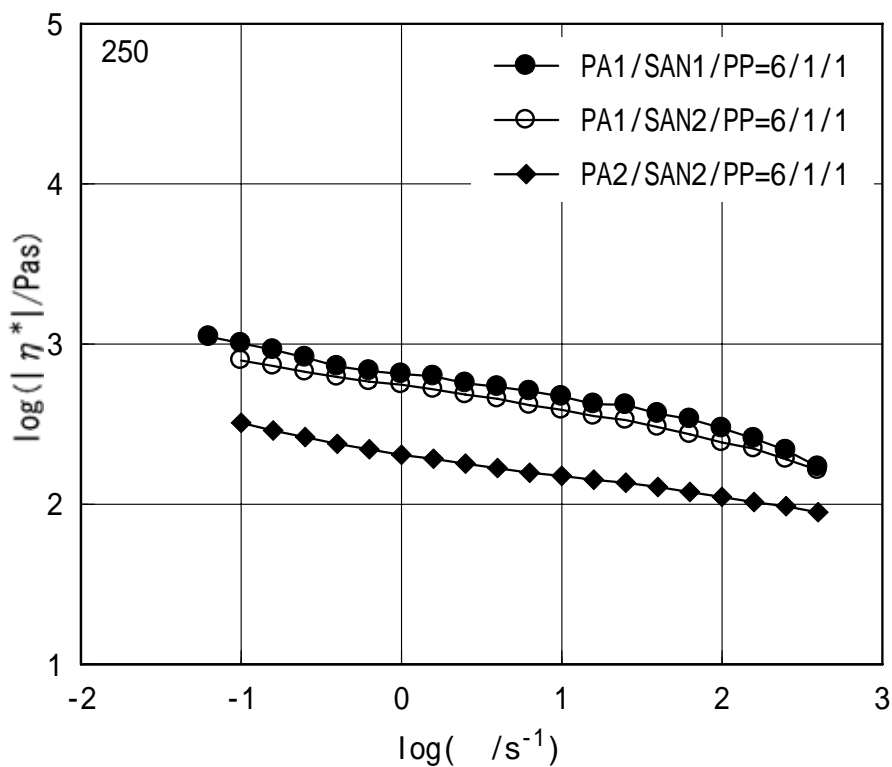


Fig. 3-6. Frequency dependence of $|\eta^*|$ for three PA/PS/PP=6/1/1 blends at 250°C.

末端補正およびRabinowitsch補正を行なった η のせん断速度依存性曲線が互いに滑らかに重なり，Cox-Merz則が成立することを第2章で示した．このことより，本章で用いた3成分ブレンドの粘度においてもCox-Merz則が成立しているであろうと考えた．混練機中でブレンドに生じる $\dot{\gamma}_{av}$ は $220s^{-1}$ であるので，せん断速度と角周波数を等価として，角周波数 $220s^{-1}$ における $|\eta^*|$ の値から各ブレンドに生じる σ_{av} を見積もった．このようにして評価した各ブレンド調製時に生じる σ_{av} の値をTable 3-5に分散相粒子サイズとあわせて示した．

Fig. 3-7に，コアシェル型分散相粒子を形成するPA/PS/PPブレンドの3種類のブレンド組成について，混練機中で生じる σ_{av} の対数に対してPS分散粒子を内包するPP分散相粒子に発現するLaplace応力にPPとPS成分をあわせた体積分率 ϕ_d の $2/3$ 乗を

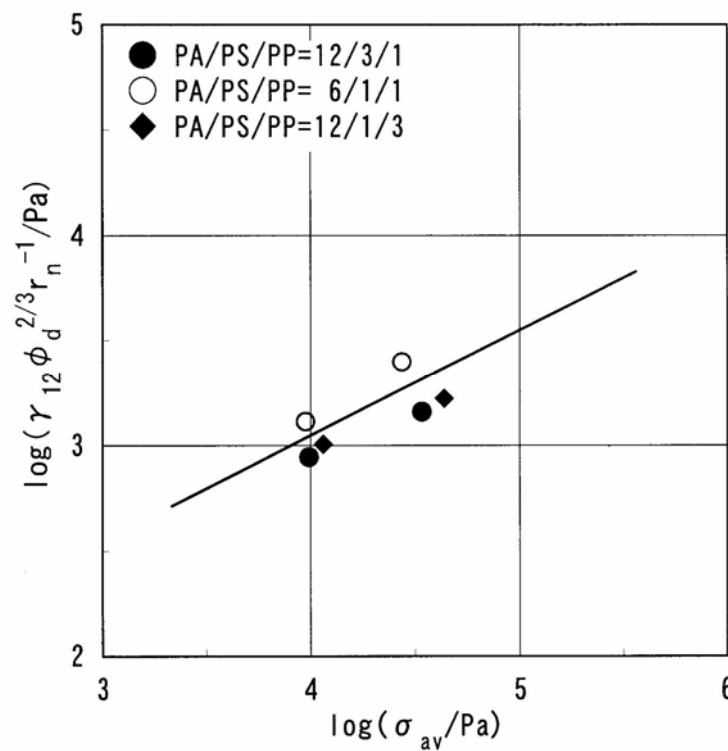


Fig. 3-7. The values of Laplace stress multiplied by $\phi_d^{2/3}$ for PA/PS/PP blends with dispersed PS particles encapsulated by PP plotted logarithmically against average shear stress generated in the melt mixing process. The values of ϕ_d are the sum of ϕ_{PS} and ϕ_{PP} . The straight line in this figure has a slope of $1/2$.

乗じた値の対数をプロットした．なお，図中には2成分ブレンドに関する同様のプロットから得られた傾き1/2の直線をあわせて示した．PA/PS/PPブレンドからの各点は，ブレンド組成に関係なく，ほぼ図中の直線で表されることがわかる．このことは，コアシェル型分散相粒子サイズが2成分ブレンドにおいて得られた式(2-7)にしたがうことを意味する．また，Fig. 3-8(A)には，2種類の少量成分が個別の分散相粒子を形成するPA/SAN/PP=6/1/1およびSAN/PA/PP=6/1/1ブレンドについて，Fig. 3-7と同様のプロットを示す．図中の実線は，Fig. 3-7におけると同様に2成分ブレンドにおいて得られた傾き1/2の直線である．Fig. 3-8(A)中のPA/SAN/PP=6/1/1およびSAN/PA/PP=6/1/1ブレンドからの各点は，図中の直線よりもわずかに下方に位置する．これは，2つの少量成分ポリマーが別々の分散相を形成する3成分ブレンドでは，それらの分散相粒子サイズが式(2-7)では完全には表わされないことを示唆する．しかしながら，Fig. 3-8(A)において図中の直線と3成分ブレンドからの各点との差異はあまり小さくなく，さらにそれらの σ_{av} 依存性が図中の直線の傾きである1/2とほぼ同じであるように見える．このことから，個別に分散相粒子を形成する3成分ブレンドにおいて分散相粒子サイズが式(2-7)で表わされない理由として，分散相粒子同士の衝突する確率が2成分ブレンドのそれとは異なることが考えられる．3成分ブレンドにおいて2つの少量成分ポリマーが個別に分散相を形成する場合，一方の分散相粒子は他方の分散相粒子が占める空間に入りこむことはできない．つまり， i 成分ポリマーの見かけ上の体積分率 $\phi_{d(i)}'$ は，式(3-5)で表される．

$$\phi_{d(i)}' = \frac{\phi_{d(i)}}{1 - \phi_{d(j)}} \quad (3-5)$$

ただし， $\phi_{d(i)}$ および $\phi_{d(j)}$ はそれぞれ i および j 成分ポリマーの体積分率を表わす．このことは，各成分が形成する分散相粒子体積分率の見かけ上の増加および分散相粒子同士の衝突確率の増加を意味する． $\phi_{d(i)}'$ を用いて，Fig. 3-8(A)を再整理した図をFig.3-8(B)に示す．Fig. 3-8(B)における各点は2成分ブレンドで得られた直線

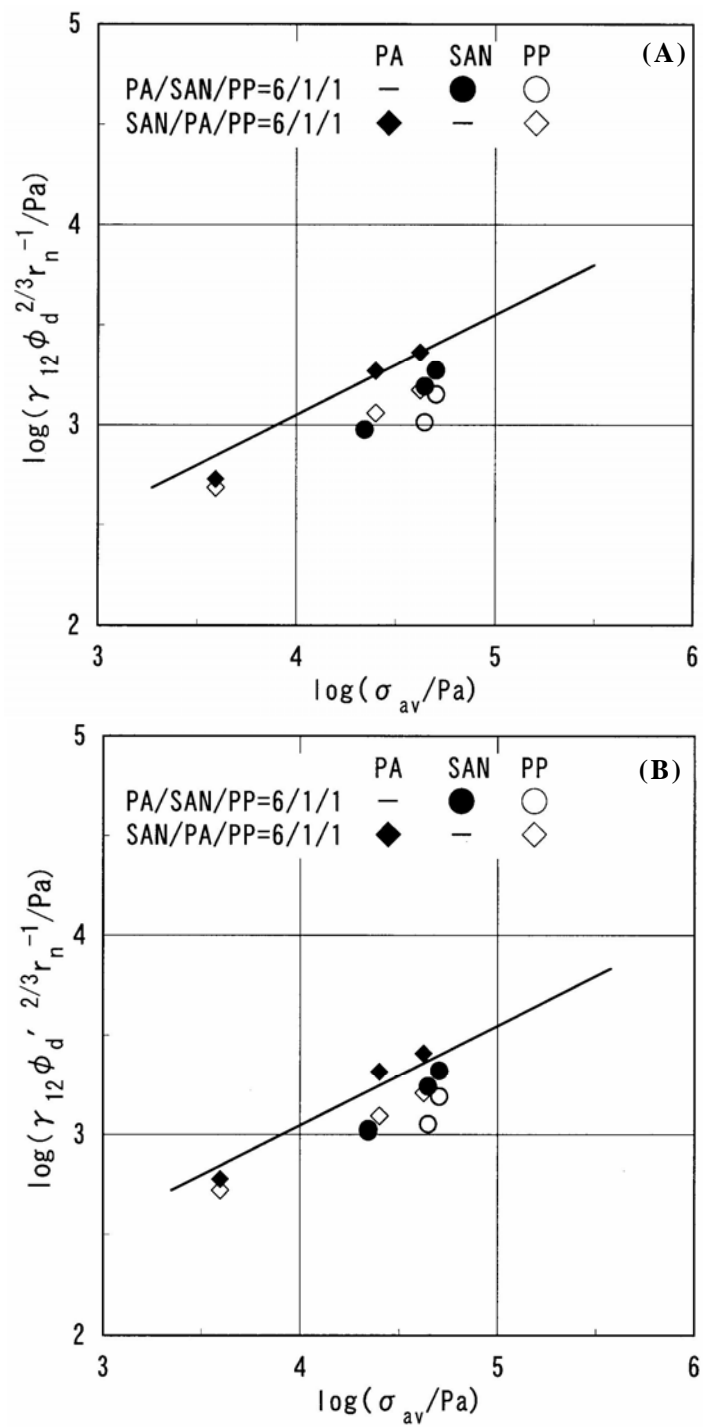


Fig. 3-8. The values of Laplace stress multiplied by (A) $\phi_d^{2/3}$ and (B) $\phi_d'^{2/3}$ for PA/SAN/PP blends in which components disperse separately each other plotted logarithmically against average shear stress generated in the melt mixing process. The positions and the slope of straight lines in these figures are the same as that in the Fig. 3-7.

に近づいており，2成分ブレンドにおけるデータのばらつきを考慮すれば，各点は図中の直線でほぼ表されると考えてもさしつかえないであろう．これらの結果より，2つの少量成分ポリマーが個別に分散相を形成する3成分ブレンドの分散相粒子サイズは，分散相粒子の衝突合体確率が変わるだけで2成分ブレンドにおいて得られた式(2-7)が本質的に成立することを示唆する．

3.4 結 言

溶融混練により調製した3成分ポリマーブレンドであるPA/SAN/PPおよびPA/PS/PPブレンドの組織構造と分散相粒子サイズについて，本章で得られた結果を以下に示す．

- (1) PA/SAN/PP=6/1/1およびSAN/PA/PP=6/1/1ブレンドでは，多量成分が形成する連続相中に2つの少量成分が別々に分散相を形成する独立型分散相構造である．PP/PA/SAN = 6/1/1ブレンドでは，PPが形成する連続相中にSAN分散相粒子中にPA分散相粒子が存在するコアシェル型分散相構造であり，PA/PS/PP = 12/3/1，6/1/1および12/1/3ブレンドではPA連続相中にPS分散相粒子がPP分散相粒子中に含まれるコアシェル型分散相構造である．
- (2) 本章で用いた全ての PA/SAN/PP および PA/PS/PP ブレンドの組織構造は，溶融混練前後の界面自由エネルギー変化からの予測と一致する．
- (3) コアシェル型分散相構造を有するブレンドの分散相粒子サイズは，2成分ブレンドと同様に，成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し，コアシェル型分散相を形成する2つの成分ポリマーの合計した体積分率の2/3乗に比例し，混練機中でブレンドに生じる σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例する．
- (4) 2つの少量成分が個別の分散相粒子を形成するブレンドでは，それらの分散相粒子サイズは，成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し，混練機中でブレンドに生じる σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例する．しかし，分散相粒子サイズのブレンド組成依存性は，2成分ブレンドのそれとは異なり，各成分の体積分率ではなく見かけ上の体積分率の2/3乗に比例する．

3.5 参考文献

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich (1989).
2. P. Martin, C. Maquet, R. Legras, C. Bailly, L. Leemans, M. van Gurp, and M. van Duin, *Polymer*, **45**, 5111 (2004).
3. G. C. Gemeinhardt, A. A. Moore, and R. B. Moore, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1721 (2004).
4. A. N. Wilkinson, M. L. Clemens, and V. M. Harding, *Polymer*, **45**, 5239 (2004).
5. C. Laurens, C. Creton, and L. Leger, *Macromolecules*, **37**, 6814 (2004).
6. M. Freluche, I. Iliopoulos, J. J. Flat, A. V. Ruzette, and L. Leibler, *Polymer*, **46**, 6554 (2005).
7. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
8. 中村元一 , 井上 隆 , 高分子論文集, **47**, 409 (1990).
9. N. Nemirovski, A. Siegmann, and M. Narins, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B34**, 459 (1995).
10. H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdic, and D. J. Meier, *Polymer*, **38**, 785 (1997).
11. N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 292 (1977).
12. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
13. Y. Seo, S. M. Hong, and K. U. Kim, *Macromolecules*, **30**, 2978 (1997).
14. K. Yokoyama, Y. Fujita, N. Higashida, and T. Inoue, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **83**, 157 (1994).
15. J. Ibuki, P. Charoensirisomboon, T. Chiba, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber, and E. Koch, *Polymer*, **40**, 647 (1999).
16. P. Charoensirisomboon, T. Inoue, and M. Weber, *Polymer*, **41**, 4483 (2000).
17. M. Hemmati, H. Nazokdast, and H. S. Panahi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1129 (2001).
18. H. T. Oyama, T. Kitagawa, T. Ougizawa, T. Inoue, and M. Weber, *Polymer*, **45**, 1033 (2004).

19. R. T. Tol, G. Groeninckx, I. Vinckier, P. Moldenaers, and J. Mewis, *Polymer*, **45**, 2587 (2004).
20. P. Martin, C. Maquet, R. Legras, C. Bailly, L. Leemans, M. van Gorp, and M. van Duin, *Polymer*, **45**, 3277 (2004).
21. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
22. M. E. J. Dekkers, S. Y. Hobbs, and V. H. Watkins, *Polymer*, **32**, 2150 (1991).
23. D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
24. 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌, **22**, 155 (1994).
25. 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌, **22**, 165 (1994).
26. I. H. Do, L. K. Yoon, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **32**, 1387 (1996).
27. I. Luzinov, K. Xi, C. Pagnoulle, G. Huynh-Ba, and R. Jerome, *Polymer*, **40**, 2511 (1999).
28. I. Luzinov, C. Pagnoulle, and R. Jerome, *Polymer*, **41**, 3381 (2000).
29. I. Kelnar, J. Kotek, B. S. Munteanu, and I. Fortelny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3647 (2003).
30. S-L. Bai, C. G'Sell, J-M. Hiver, and C. Mathieu, *Polymer* , **46**, 6437 (2005).
31. S. Onogi and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 45 (1981).
32. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
33. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York (1982).
34. 福永謙二 , 前田修一 , 亀井衛一 , 高分子論文集, **53**, 352 (1996).
35. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).

第4章 2成分ポリマーブレンドの共連続相構造

4.1 緒言

ここまで、溶融混練により調製した2成分および3成分ブレンドの組織構造ならびに分散相粒子サイズについて考察してきた。本章では溶融混練により調製した2成分ブレンドの共連続相構造形成について考察する。溶融混練により調製されたポリマーブレンドの内部には、海島構造、繊維状構造、共連続構造、それらの複合構造などの不均一な組織構造が形成される[1]。ポリマーブレンドの力学特性[2-10]およびレオロジー特性[11,12]は、その不均一な組織構造の種類およびその大きさに強く影響される。共連続相構造を有するブレンドは、その両相の配列様式に起因する種々の興味ある特性を示す。例えば、気体や液体の透過量が大きく低減すること[13]や成分ポリマー同士が相互侵入構造を形成することによって衝撃強度が著しく改良されること[14]が報告されている。

第2章および第3章でも述べたように溶融混練により調製されるポリマーブレンドの組織構造形成に影響をおよぼす因子として、ブレンド組成および溶融混練条件における成分ポリマー間の界面張力、成分ポリマーおよびブレンドのレオロジー特性が挙げられる。2成分および3成分ブレンド中の分散相粒子サイズとこれら因子との定量的関係がいくつか報告されている[15,16]が、共連続相構造に関しては、成分ポリマーの粘度およびブレンド組成のみを考慮した報告が多く[17-25]、成分ポリマー間の界面張力を含めて検討した例は少ない[26-28]。

本章の目的は、溶融混練により調製した2成分ブレンド中の共連続相構造におよぼすブレンド組成および混練条件における成分ポリマー間の界面張力、成分ポリマーおよびブレンドのレオロジー特性の影響を明らかにすることである。本章では、共連続相構造を形成するブレンド組成を、不均一組織構造に由来する過剰な界面自由エネルギーから予測する新たなモデルを提案するとともに、PA/SANおよびPA/PSブレンドに関して実測した共連続構造を形成するブレンド組成と提案したモデルからの予測とを比較した結果を記述する。

4.2 実 験

4.2.1 試 料

成分ポリマーとして分子量の異なる各2種類のPAおよびSANならびに1種類のPSを用いた。Table 4-1にそれらの M_n および M_w を試料コードとともに示す。元素分析から求めた分子量の異なるSANのアクリロニトリル含有量は24～25wt%であり、ほぼ同じであった。ディラトメーターにより測定した250℃におけるPA、SANおよびPSの密度は、分子量に関係なくそれぞれ0.977、0.907および0.940g/cm³であった。なお、本章で用いた成分ポリマーは第2章および第3章で用いたものと同じである。

Table 4-1. Sample codes, number- and weight-average molecular weights and viscosities for component polymers employed.

polymer	code	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	$\eta^{c)}/\text{Pas}$
PA	PA1	2.2 ^{a)}	4.6 ^{b)}	4.18x10 ²
PA	PA2	1.3 ^{a)}	2.5 ^{b)}	1.42x10 ²
SAN	SAN1	6.8 ^{b)}	13.5 ^{b)}	2.68x10 ²
SAN	SAN2	3.2 ^{b)}	6.1 ^{b)}	3.38x10 ¹
PS	PS	10.6 ^{b)}	23.9 ^{b)}	5.74x10 ¹

^{a)}determined by titration. ^{b)}determined by GPC. ^{c)}at shear rate of 220 s⁻¹ at 250°C.

4.2.2 ブレンドの調製

ブレンドは、(株)東洋精機製作所製のR-40型ローターを装着したブラベンダー型2軸混練機を用いて調製した。混練温度、混練時間および混練時のローター回転速度は、それぞれ250℃、5minおよび90rpmである。ローター回転速度が90rpmの場合、ブレンドが混練機中で受ける $\dot{\gamma}_{av}$ は220s⁻¹となる。

4種類のPA/SANブレンド系および2種類のPA/PSブレンド系において、PAの重量%が75～25wt%の範囲で11種類のブレンドを調製した。水分の影響を取り除くため、熔融混練前に各成分ポリマーを全て80℃で24hr、減圧下で乾燥した。あらかじめ

めペレットの状態では混ぜ合わせた成分ポリマーを予熱しておいた混練機のチャンバーに投入し、熔融混練した。混練終了後、ブレンドはすぐに混練チャンバーから取りだし、2枚の鉄板にはさんで冷却固化して厚さ約5mm程度のブロック状試料塊とした。なお、各成分ポリマーにもブレンドと同じ熱および混練履歴を付与するために、同様の条件で混練した。

固体状態の粘弾性測定に用いたブレンドフィルムは、ブロック状試料塊を250℃で加圧熔融した後、熔融状態の組織構造をできるだけ保持するため、水中に投入し急冷して得た。このようにして得られたフィルムの厚さは、150～250μmであった。このフィルムから長さ約30mm、幅約5mmの長方形試験片を切り出し、固体状態の粘弾性測定に供した。なお、これらブレンドは測定に供するまで乾燥用デシケーター中で保存した。

4.2.3 測定

成分ポリマーの η のせん断速度依存性は、170～295℃の温度範囲においてキャピラリー型レオメータを使用して測定した。また、用いたキャピラリーの L と D の比(L/D)は10、20および60の3種類である。なお、測定値には、Bagley補正およびRabinowitsch補正を行った。Table 4-1には、各成分ポリマーについて250℃、せん断速度 220s^{-1} における粘度を示す。

固体状態における成分ポリマーおよびブレンドの貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' の温度分散曲線をレオメトリックスファーフーイスト(株)製の固体粘弾性測定装置RSA-IIを用いて、テンション-コンプレッションモードで測定した。測定に用いた角周波数および印加したひずみ振幅は、それぞれ 100s^{-1} および0.05%である。測定は室温から始め、昇温速度は2℃/minとした。なお、成分ポリマー単体としてのSAN2およびSAN2のみが連続相を形成しているブレンドは、脆すぎるため固体粘弾性測定用の長方形試験片を切り出すことができなかった。

ブレンドの組織構造は、日本電子(株)製のTEM Model TEM-200CXを用いて観察した。なお、観察用には RuO_4 で染色[29]したブロック状試料塊の中心部分からウルトラミクロトームにより切り出した厚さ約100nmの超薄切片を用いた。 RuO_4 によりSANおよびPSに比べてPA成分の方が強く染色されるため、PA相がより

黒い相として観察される。

ブレンドの組織構造を確認するために、各成分ポリマーの良溶媒による抽出実験もあわせて行なった。ブレンドからPA、SANおよびPSを抽出するために用いた溶媒はそれぞれギ酸、アセトンおよびクロロフォルムである。ブロック状試料塊の中心部分から約5mm角の試料を切出し、それらを各溶媒に3～7dayほど浸漬した。一方の成分ポリマーだけが連続相を形成しているブレンドは、その良溶媒による抽出後に試料片形状を保持することはできない。したがって、試料片の形状保持性によりブレンド中の両成分の連続性が評価できる。

溶融状態における成分ポリマー間の界面張力は、ペンダントドロップ法[30,31]により測定した。用いた装置と測定手法はFukunagaらが詳しく記述している[31]。250℃におけるPA/SANおよびPA/PSの界面張力はそれぞれ 4.15×10^{-3} および 1.05×10^{-2} N/mである。

4.3 結 果

Fig. 4-1に4種類のPA/SAN=50/50ブレンドのTEM写真を示す。Fig. 4-1(A)～Fig. 4-1(D)は、それぞれPA1/SAN1、PA1/SAN2、PA2/SAN1およびPA2/SAN2ブレンドに対応する。Fig. 4-1(A)のPA1/SAN1ブレンドの組織構造は、基本的には共連続相構造である。ただし、SAN1連続相中にPA1が分散相粒子として存在しているが、PA1連続相中にSAN1分散相粒子は観察されない。Fig. 4-1(B)のPA1/SAN2ブレンドでは、SAN2の連続相中にPA1が大きな分散相粒子として存在する海島構造である。Fig. 4-1(C)のPA2/SAN1ブレンドの組織構造はPA1/SAN2ブレンドのそれとは逆に、PA2連続相中にSAN1が大きな分散相粒子として存在する海島構造である。Fig. 4-1(D)のPA2/SAN2ブレンドの組織構造は他の3試料より複雑である。両成分ポリマーとも連続相を形成しており、さらに各連続相中に他方の成分ポリマーが分散相粒子として存在する。また、Fig. 4-2(A)およびFig. 4-2 (B)にそれぞれPA1/PSおよびPA2/PS=50/50ブレンドのTEM写真を示す。PA1/PSおよびPA2/PSブレンドの組織構造は、それぞれ共連続相構造およびPA2が連続相の海島構造である。同様の組織構造を有するFig. 4-1およびFig. 4-2に示したブレンドを比較すれば、成分ポリマー

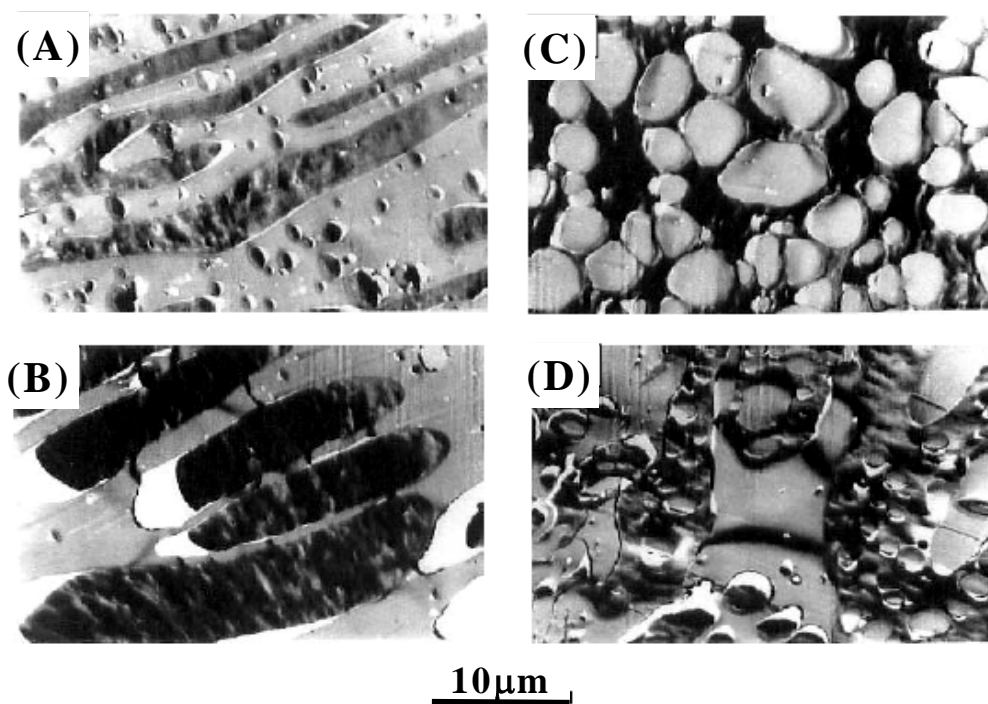


Fig. 4-1. TEM microphotographs of (A) PA1/SAN1=50/50, (B) PA1/SAN2=50/50, (C) PA2/SAN1=50/50 and (D) PA2/SAN2=50/50 blends. The magnification is 5000.

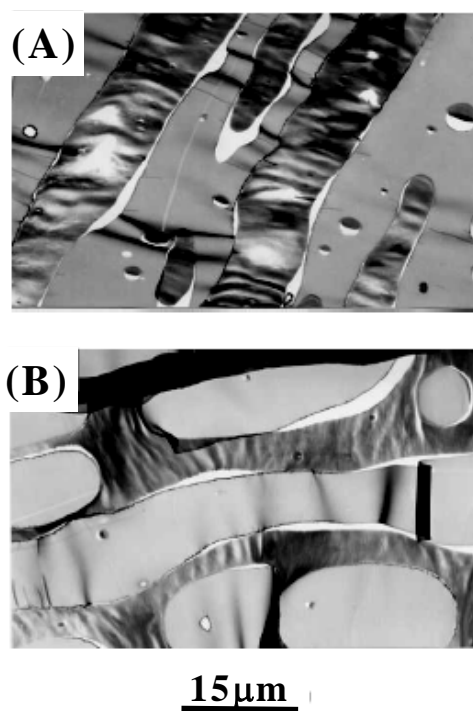


Fig. 4-2. TEM microphotographs of (A) PA1/PS=50/50 and (B) PA2/PS=50/50 blends. The magnification is 3000.

間の界面張力の大きいPA/PSブレンドの組織構造サイズがPA/SANのそれらよりも大きいことがわかる．さらにこれらの図とTable 4-1の各成分のせん断速度 220s^{-1} における粘度の値から，粘度の高い成分ポリマーが分散相粒子を，粘度の低い成分ポリマーが連続相を，また，両成分ポリマーの粘度が近い場合は，共連続相構造を形成する傾向のあることがわかる．

一般にブレンドの組織構造の観察は，TEMやSEMにより行われる．しかし，ブレンドの共連続相構造を局所的な構造観察結果のみから判断することは，判断を間違える危険性が高い．したがって本章では，ブレンドの共連続相構造形成をブレンドの粘弾性測定および一方の成分ポリマーをその良溶媒で抽出した試料片の形状保持状態の観察から評価する．

固体の粘弾性特性から，ブレンドの連続相を形成しているポリマーに関する情報が得られる．結晶性ポリマーであるPAが連続相を形成している場合，ブレンドの動的弾性率はPAの融点（約 220°C ）付近まで測定することが可能である．一方，非晶性ポリマーであるSANやPSのみが連続相を形成している場合，ブレンドの動的弾性率はSANやPSのガラス転移温度（ T_g ）以上で極めて低くなり，測定装置の測定限界以下となる．これらのことから，SANやPSの T_g より 20°C 以上の温度領域まで粘弾性測定が可能であったブレンドでは，少なくともPAが連続相を形成しているものと考えることができる．ただし，どの程度の温度域まで測定できるかは，ブレンド中でのPA成分の連続性の程度に依存する．一例として，Fig. 4-3にPA2/SAN1=70/30および30/70ブレンドの E' および E'' の温度分散曲線をそれらの成分ポリマーであるPA2およびSAN1の E' および E'' とともに示す．成分ポリマーであるPA2およびSAN1の E'' 曲線には，それらのガラス転移に基づく極大点がそれぞれ 67°C および 117°C 付近に観察される．2種類のブレンドの E'' 曲線にも，両成分ポリマーのガラス転移に基づく極大点が成分ポリマーのそれらと同じ温度位置に観察される．しかし，図から明らかなように，動的弾性率が測定できる温度域は，両ブレンドで著しく異なる．PA2/SAN1=70/30では 200°C 以上の温度領域まで測定が可能であったが，PA2/SAN1=30/70では弾性率がSANの T_g を超えると急激に低下し， 130°C 以上では測定ができなかった．これらのことは，PA2/SAN1=70/30および

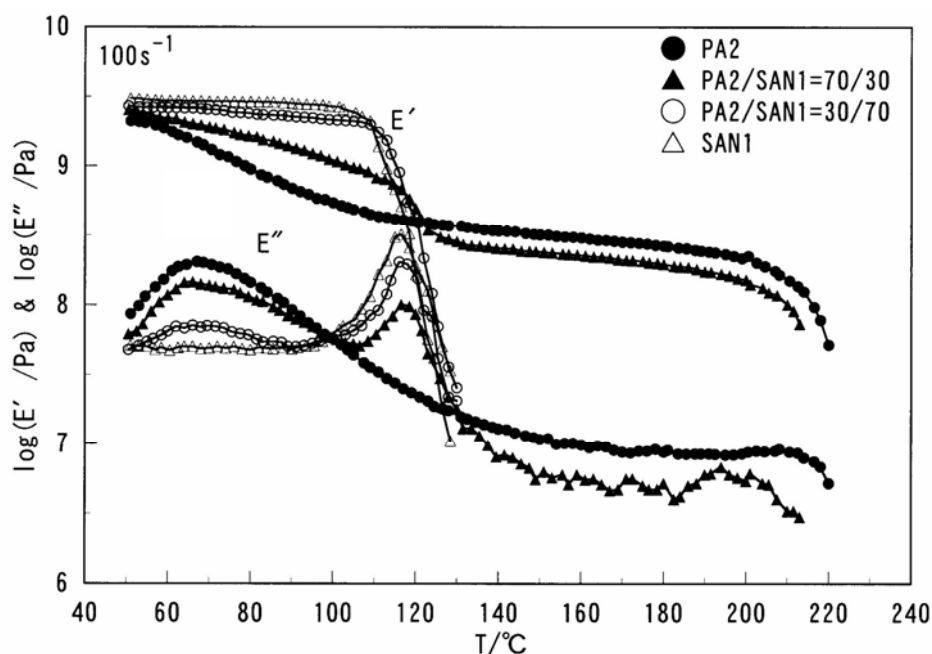


Fig. 4-3. Temperature dependence of E' and E'' at 100 s^{-1} for two PA2/SAN1 blends of different compositions and their components.

30/70ブレンドの連続相が，それぞれPA2およびSAN1であることを示している．

Fig. 4-4に成分ポリマーの組合せの異なる4種類のPA/SANブレンド系についてそれぞれ2～3試料の E' の温度分散曲線を示す．Fig. 4-4(A)～Fig. 4-4(D)は，それぞれPA1/SAN1, PA1/SAN2, PA2/SAN1およびPA2/SAN2ブレンドに対応する．なお，PA1/SAN2およびPA2/SAN2ブレンドにおいて，PA組成がそれぞれ60wt%以下および45wt%以下の試料は，試験片が脆すぎて E' を測定することができなかった．これは，PA1/SAN2およびPA2/SAN2ブレンドのPA組成がそれぞれ60wt%以下および45wt%以下の試料では，SAN2成分のみが連続相を形成していることを意味する．これらのことおよびFig. 4-4から，PA1/SAN1, PA1/SAN2, PA2/SAN1およびPA2/SAN2ブレンドにおいてPA成分が連続性を消失するPA組成は，それぞれ45～50wt%，60～65wt%，40～45wt%および45～50wt%であると考えられる．一方，PA/SANブレンドのPA成分の抽出実験から得たSAN成分の連続相が出現するPA組成は，PA1/

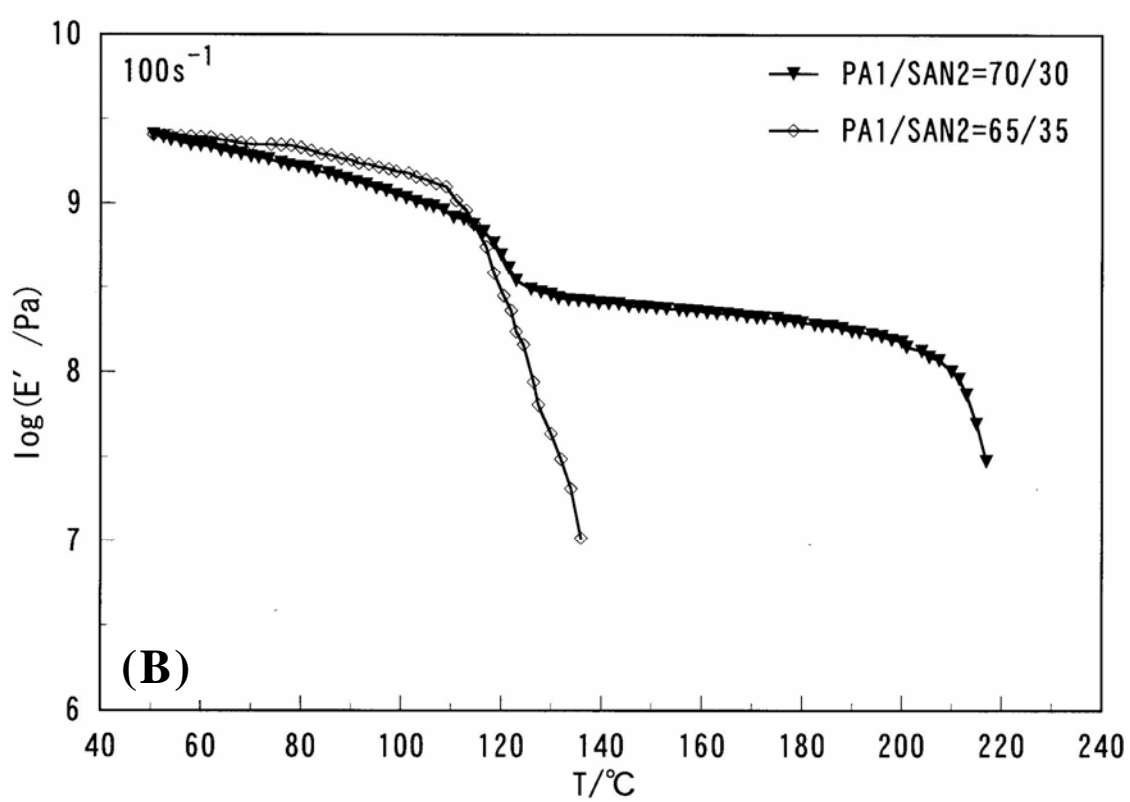
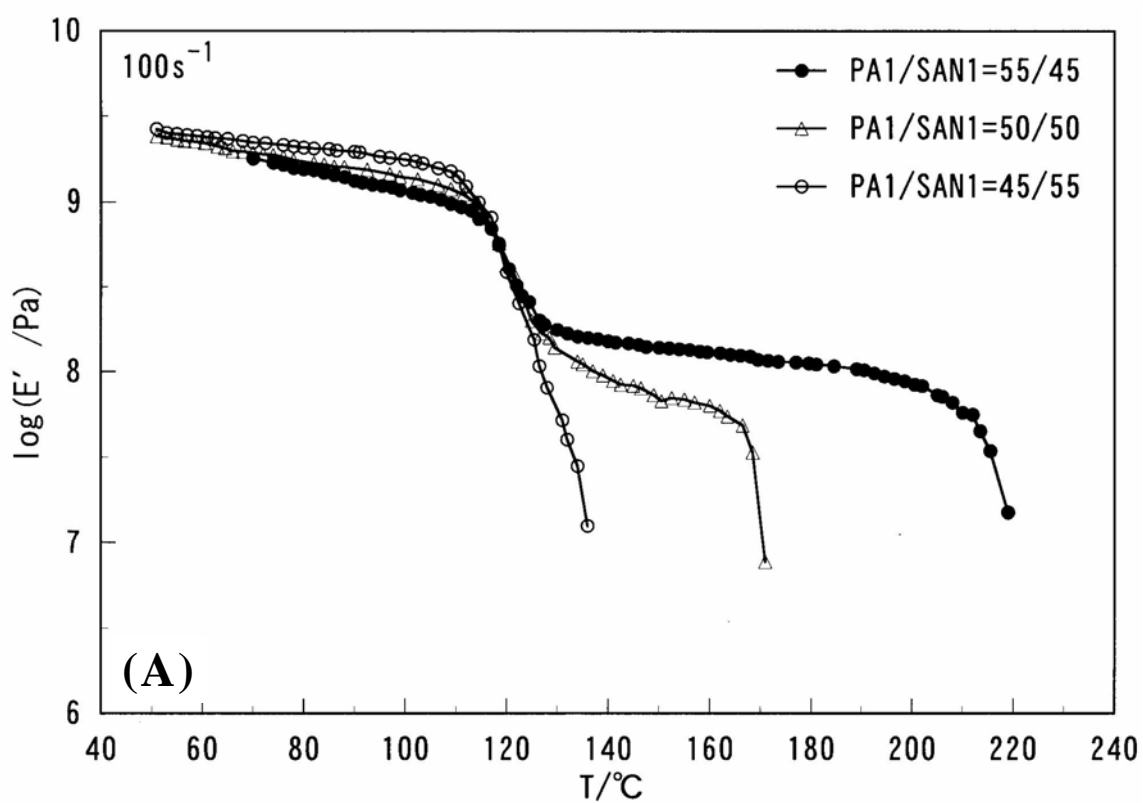


Fig. 4-4. Temperature dependence of E' at 100 s^{-1} for (A) PA1/SAN1, (B) PA1/SAN2, (C) PA2/SAN1 and (D) PA2/SAN2 blends of different compositions.

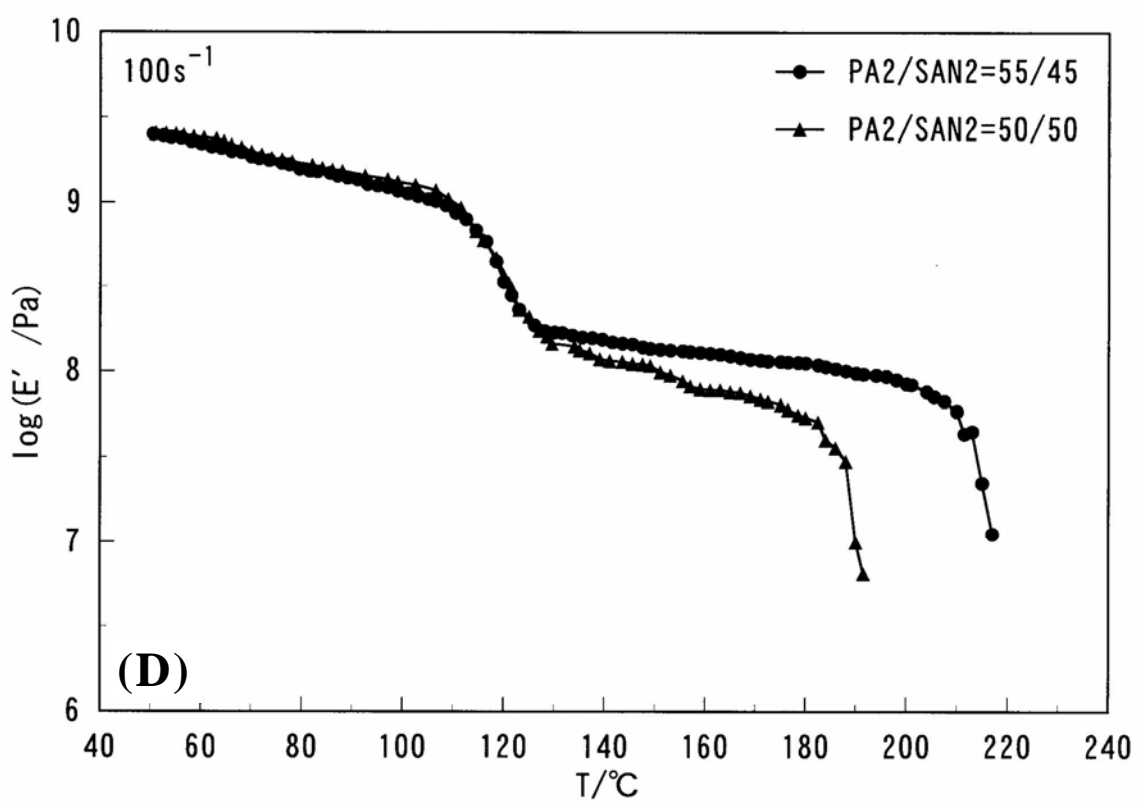
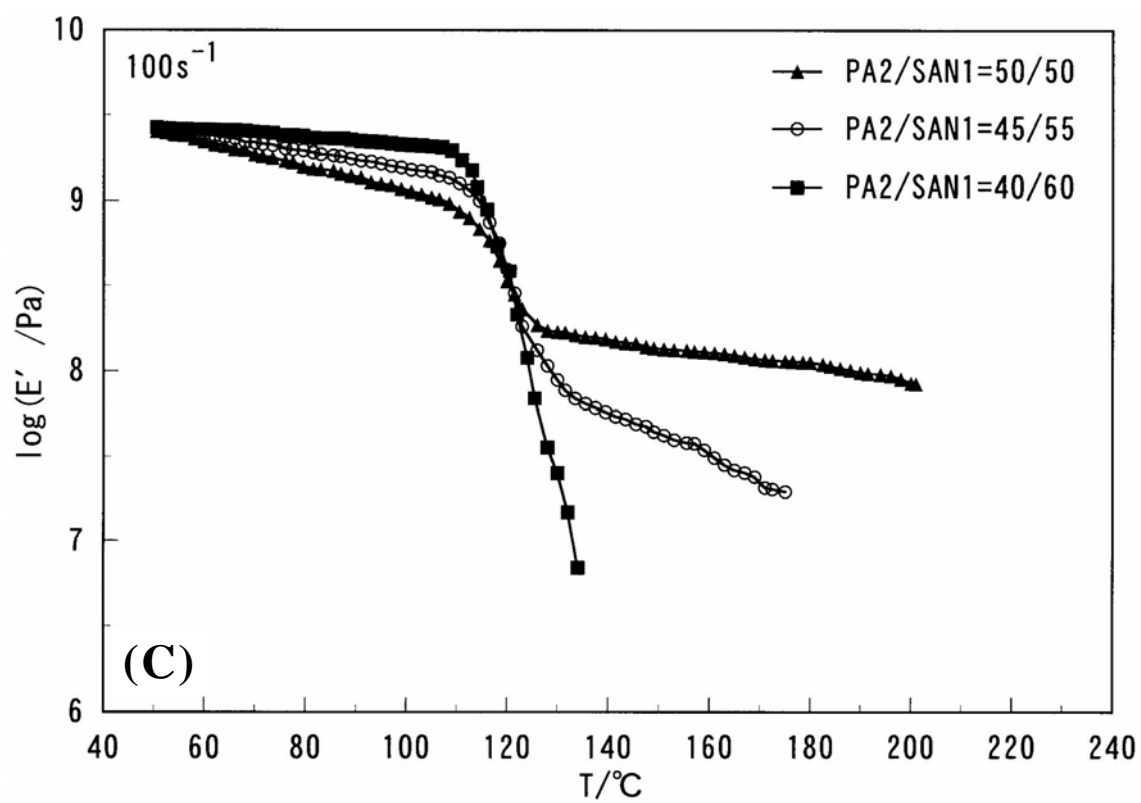


Fig. 4-4. (continued)

SAN1，PA1/SAN2，PA2/SAN1およびPA2/SAN2ブレンドについてそれぞれ55wt%以下，65wt%以下，50wt%以下および55wt%以下であった．また，SAN成分の抽出実験から得たPA成分の連続相が出現するPA組成は，PA1/SAN1，PA1/SAN2，PA2/SAN1およびPA2/SAN2ブレンドについてそれぞれ45wt%以上，60wt%以上，45wt%以上および45wt%以上であった．このように，PA/SANブレンドの共連続相構造を形成するブレンド組成領域に関して，2種類の評価結果はよく一致する．

また，PA/PSブレンド中のPA成分の抽出実験から得たPS成分の連続相が出現するPA組成は，PA1/PSおよびPA2/PSブレンドについてそれぞれ55wt%以下および50wt%以下であった．また，PS成分の抽出実験から得たPAの連続性が出現するPA組成は，PA1/PSおよびPA2/PSブレンドについてそれぞれ50wt%以上および40wt%以上であった．

Table 4-2に，このようにして決定した共連続相構造を形成するSAN組成 $\phi_{c,SAN}$ およびPS組成 $\phi_{c,PS}$ 範囲をまとめて示す．これらの結果は，Fig. 4-1およびFig. 4-2に示した各ブレンドのTEM観察結果と定性的に一致する．

Table 4-2. The values of $\phi_{c,SAN}$ or $\phi_{c,PS}$ measured experimentally and predicted according to equations (4-1) ~ (4-7), Fig. 4-5 and Fig. 4-6 for co-continuous structure.

blend	$\phi_{c,SAN}$ OR $\phi_{c,PS}$						prediction from figures
	experiment	Eq.	Eq.	Eq.	Eq.	Eq.	
		(4-1)	(4-3)	(4-4)	(4-5)	(4-7)	
PA1/SAN1	0.47~0.57	0.39	0.42	0.45	0.30	0.00023	0.53
PA1/SAN2	0.37~0.42	0.08	0.28	0.28	0.01	0.00012	0.42
PA2/SAN1	0.52~0.62	0.65	0.50	0.57	0.79	0.0060	0.47
PA2/SAN2	0.47~0.57	0.19	0.35	0.36	0.07	0.00078	0.52
PA1/PS	0.46~0.51	0.12	0.32	0.31	0.03	0.00006	0.47
PA2/PS	0.51~0.61	0.29	0.39	0.40	0.16	0.0010	0.53

4.4 考 察

ポリマーブレンドの共連続相構造は，一般に連続相を形成している成分ポリマーとその連続相中で分散相を形成しているもう一方の成分ポリマーが互いにそれらの相を反転する組成域で形成される．これまでに行われた共連続相の形成に関する研究では，分散相を形成していた*i*成分ポリマーが連続相構造を形成するブレンド組成 $\phi_{c,i}$ を溶融混練条件における成分ポリマーの粘度比を用いて記述したものが多い．最も簡単な関係として，PaulとBarlow[17]およびJordhamoら[18]により経験的に提案され，後にMilesとZurek[19]により一般化された式(4-1)が挙げられる．

$$\phi_{c,i} = \frac{1}{1 + k_{ij}} \quad (4-1)$$

$$k_{ij} = \frac{\eta_i}{\eta_j} \quad (4-2)$$

ただし， η_i および η_j はそれぞれ*i*および*j*成分の粘度を表わす．また，Avgeropoulosら[20]およびHoら[21]は粘度比の変わりにトルク比を用いて式(4-1)と同様の関係を得ている．トルク比と粘度比が等価であるとすれば，Hoら[21]により提案された式は式(4-3)で与えられる．

$$\phi_{c,i} = \frac{1}{1 + 1.22k_{ij}^{0.29}} \quad (4-3)$$

Utrackiは，単分散剛体球サスペンションの粘度と組成の関係を表わすKriegerとDoughertyの理論[32]に基づいたモデルを拡張して，式(4-4)を提案した[22]．

$$\phi_{c,i} = \frac{\phi_{\max} - (\phi_{\max} - 1)k_{ij}^{\frac{1}{[\eta]_b \phi_{\max}}}}{k_{ij}^{\frac{1}{[\eta]_b \phi_{\max}}} + 1} \quad (4-4)$$

ただし，上式の ϕ_{\max} および $[\eta]_b$ はそれぞれ分散相最大充填体積分率およびブレンドの固有粘度を表わす．Utrackiは文献に報告されている18種類のブレンド系の結果について相反転組成を比較し， $[\eta]_b=1.9$ とした場合に式(4-4)が結果と最もよい一致を示すこと，およびパーコレーションに対する臨界体積分率から，せん断流動場における球状粒子の ϕ_{\max} が0.844となることを報告している[22]．

MetelkinとBlekht[23]は，フィラメント化した分散相の不安定性に関するTomotikaの理論[24]を用いて，相反転組成を表わす式(4-5)を得た．

$$\phi_{c,i} = \frac{1}{1 + k_{ij}F(k_{ij})} \quad (4-5)$$

$$F(k_{ij}) = 1 + 2.25 \log(k_{ij}) + 1.81 [\log(k_{ij})]^2 \quad (4-6)$$

式(4-5)は， $k_{ij}=1$ のとき式(4-1)と等しくなる．

Table 4-2に4種類のPA/SANおよび2種類のPA/PSブレンドが共連続相構造形成する場合の $\phi_{c,SAN}$ および $\phi_{c,PS}$ を式(4-1)～式(4-6)から算出して示した．Table 4-2からわかるように，式(4-1)はPA2/SAN1ブレンドの結果を，式(4-3)はPA1/SAN1およびPA2/SAN1の結果を，式(4-4)はPA1/SAN1およびPA2/SAN1の結果を比較的よく予測する．しかし，式(4-5)からの予測は本章における実験結果と著しく異なる．いずれにしても，式(4-1)～式(4-6)から実験結果を精度よく予測することはできないといっている．

一方，Willemseらは，共連続相構造をランダム配向した棒状分散相が最密充填した状態と考えて，ブレンド中に形成される共連続相構造の組成範囲を式(4-7)で予測するモデルを提案した[26]．

$$\phi_{c,i}^{-1} = 1.38 + 0.0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} r \right)^{4.2} \quad (4-7)$$

式(4-7)では共連続相構造を与える分散相組成が溶融混練時のせん断速度 $\dot{\gamma}$ における η_m ，成分ポリマー間の界面張力および分散相粒子半径の関数として記述されている．それゆえ，Willemseらのモデルからブレンドの相反転組成を予想するためには，共連続相構造を与える組成域での分散相粒子サイズが必要となる[26-28]．第2章において2成分ブレンド中の分散相粒子の r_n を溶融混練時の $\dot{\gamma}_{av}$ におけるブレンドの η_b ，成分ポリマー間の界面張力および ϕ_d によって記述する式(2-7)を示した．したがって，任意の組成におけるブレンド中の分散相粒子サイズは，成分ポリマー間の界面張力および任意のブレンド組成における η_b が既知であれば式(2-7)から見積もることができる．

溶融混練によって調製したブレンドの組織構造は，せん断変形下での構造である．それゆえその構造は，ブレンドをせん断がない状態の溶融混練温度で保持した場合，変化する可能性がある．特に，共連続相構造を形成するような組成領域にあるブレンドではその可能性が高く，そのようなブレンドの溶融混練時の組織構造を保持したまま粘度を測定することは，極めて難しい．そこで，本章ではブレンドの溶融粘度をNielsenにより提案された混合則[33]である式(4-8)を用いて計算から求めことにした．

$$\eta_b = \eta_m \frac{1 + AB\phi_d}{1 - B\psi\phi_d} \quad (4-8)$$

$$B = \frac{k-1}{k+A} \quad (4-9)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{\max}}{\phi_{\max}^2} \right) \phi_d \quad (4-10)$$

なお，式中の A は連続相のポアソン比の関数であり，溶融状態では1.5となる．なお，本章では ϕ_{\max} として球形分散相粒子の最密充填分率である0.74を用いた[34]．Table 4-1の各成分ポリマーの溶融粘度およびTable 4-2の実験的に得たSAN成分が連続相を形成し始める組成を用いて式(4-8)からPA成分が連続相であるブレンド

ドの粘度を算出した。PA1/SAN1, PA1/SAN2, PA2/SAN1およびPA2/SAN2ブレンドの粘度はそれぞれ328, 175, 205および67.5Pas, また, PA1/PSおよびPA2/PSブレンドの粘度はそれぞれ164および83.4Pasとなった。Table 4-2に, これらブレンドの粘度と成分ポリマー間の界面張力およびブレンド組成を用いて式(2-7)から r_n を求め, さらにそれを式(4-7)に代入して算出した $\phi_{c,SAN}$ および $\phi_{c,PS}$ を示す。式(4-7)より評価した6種類のブレンドにおける $\phi_{c,SAN}$ および $\phi_{c,PS}$ は非常に小さく, 実測値と全く異なることがわかる。

Willemseらのモデルは, 他のモデル以上に実験結果を表わすことができないものであったが, 他のモデルには含まれず, 彼らのモデルにのみ含まれる成分ポリマー間の界面張力は, 溶融混練により調製されたブレンド中の分散相粒子サイズだけではなく, それらの組織構造形成に強く影響する[15,16,35]。したがって, 共連続相形成過程においても界面張力が重要な役割を果たすであろうことが類推される。溶融混練によりブレンド内部に不均一な組織構造が形成されれば, 不均一組織構造の界面形成に由来する Δg が生じる。微小なエントロピー変化を無視すれば, この Δg は, エンタルピー変化そのものになるので, ブレンド中に形成される組織構造の界面積と成分ポリマー間の界面張力の積で表わされる。したがって, 任意のブレンド組成における試料中の界面積が推算できればそのブレンドの Δg を求めることができる。ブレンド中に形成される組織構造がブレンド組成によらず海島構造型だけと仮定すれば, ブレンドの粘度を式(4-8)より算出し, その粘度を用いて式(2-7)からブレンド中に形成される分散相粒子の r_n を得ることができる。このようにして求めた r_n からブレンド中に生じる Δg を式(4-11)から算出することができる。

$$\Delta g = 4\pi r_n^2 \gamma_{12} N \quad (4-11)$$

ただし, 式(4-11)中の N は分散相粒子数を表わす。同一ブレンド組成においてPAおよびSANあるいはPSが連続相を形成したブレンドの Δg の大きさを比較することにより, どちらの成分が連続相を形成した方がエネルギー的に有利であるかがわか

る．このことから連続相を形成する成分ポリマーがいれかわる，いわゆる相構造が反転するブレンド組成を推察できる可能性がある．

Fig. 4-5およびFig. 4-6に，それぞれ4種類のPA/SANブレンドおよび2種類のPA/PSブレンドに関して式(4-11)から評価した Δg の組成依存性を示す．これら図中において，PAおよびSANあるいはPSが連続相を形成したブレンドの Δg をそれぞれ実線および一点鎖線で示した．両ブレンド系においてSANやPS組成が少ない領域では，PAが連続相を形成する方が Δg は小さいが，SANやPS組成が多くなるとSANやPSが連続相を形成する方が小さくなることがわかる．Fig. 4-5および4-6中に示した点線は，PAが連続相を形成する場合の Δg 曲線とSANあるいはPSが連続相を形成する場合のそれとの交点の位置を示す．この交点におけるSAN組成あるいはPS組成は，ブレンド中の Δg をより小さくするためにPA連続相からSANあるいはPS連続相へと相転換するそれぞれの体積分率を表わす．

Table 4-2に，Fig. 4-5およびFig. 4-6から求めた6種類のブレンドにおける $\phi_{c,SAN}$ および $\phi_{c,PS}$ を実験値と比較して示す．Table 4-2からわかるように， $\phi_{c,SAN}$ および $\phi_{c,PS}$ の値は，PA2/SAN1ブレンドにおいて多少実験値からはずれているが，他のブレンドではよく一致する．このように，本章で提案したブレンドの共連続相構造を形成する組成を予測する手法は，Table 4-2に示した他の予測式からのそれらと比べてよい結果を与える．しかしながら，本章で用いたブレンドは分子量が異なる成分ポリマーの組合せを含めて6試料であり，しかもブレンド系としてはPA/SANとPA/PSのわずか2種類だけである．本手法が他のブレンド系に対してもよい予測を与えることができるか否かに関しては，さらに多くのブレンド系での検証が必要である．

4.5 結 言

熔融混練により調製したPA/SANおよびPA/PSブレンドを用いて，共連続相形成におよぼす成分ポリマーおよびブレンドのレオロジー特性，成分ポリマーの界面張力およびブレンド組成の影響を調べて，以下のことが明らかとなった．

(1) PA/SANブレンドでは粘弾性測定および抽出実験から評価した共連続相構

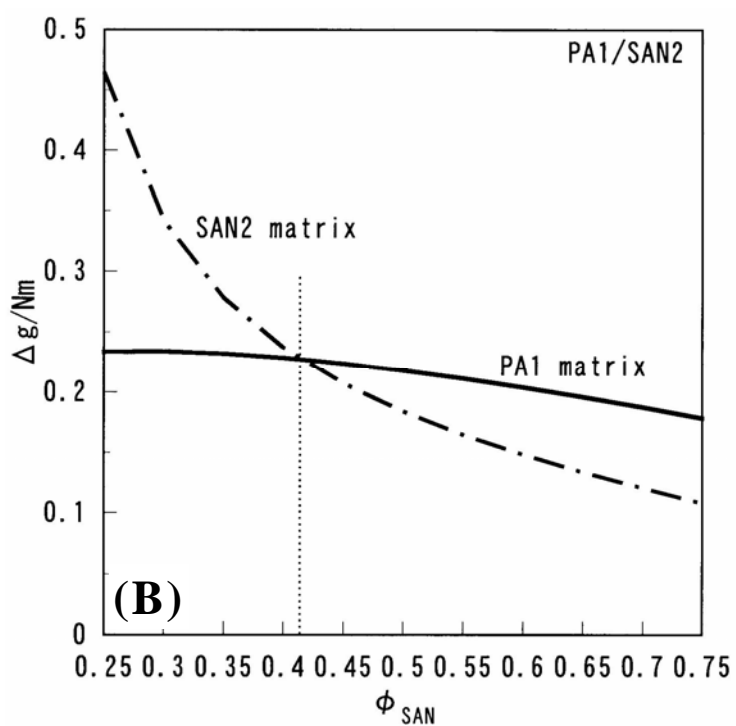
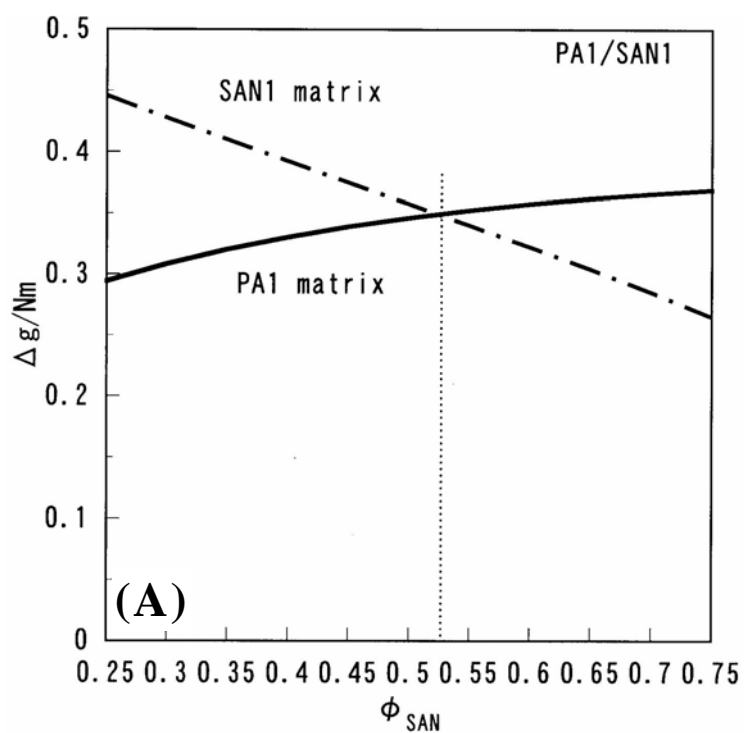


Fig. 4-5. Composition dependence of interfacial energy change calculated for (A) PA1/SAN1, (B) PA1/SAN2, (C) PA2/SAN1 and (D) PA2/SAN2 blends.

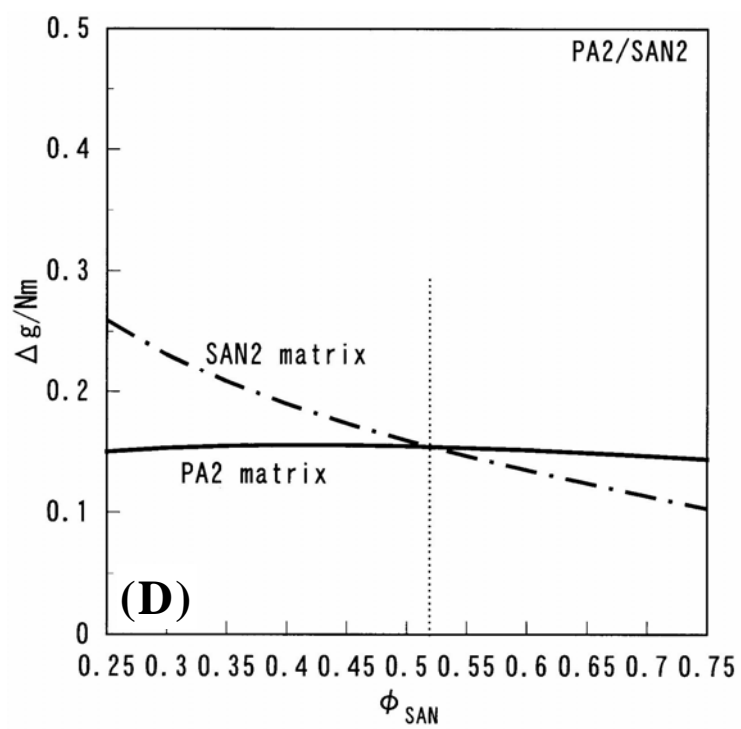
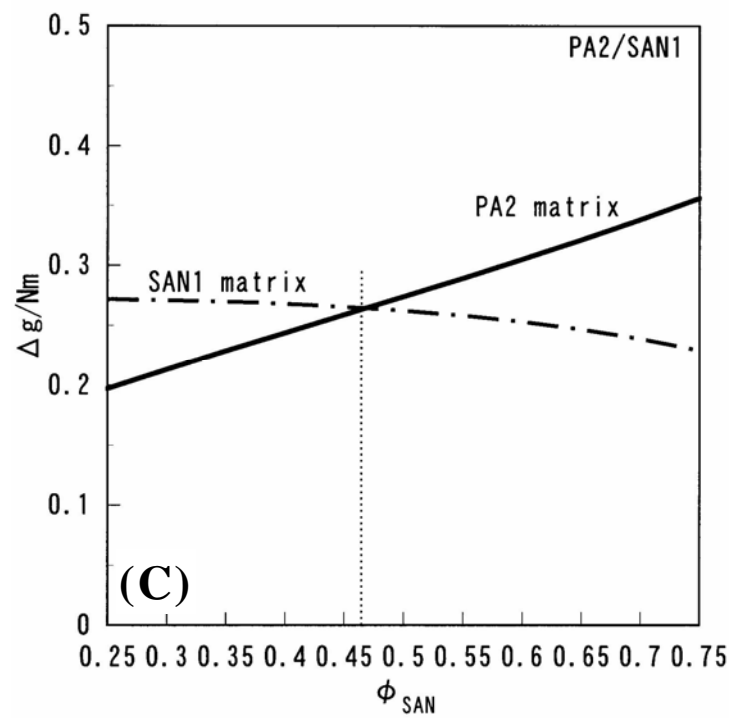


Fig. 4-5. (continued)

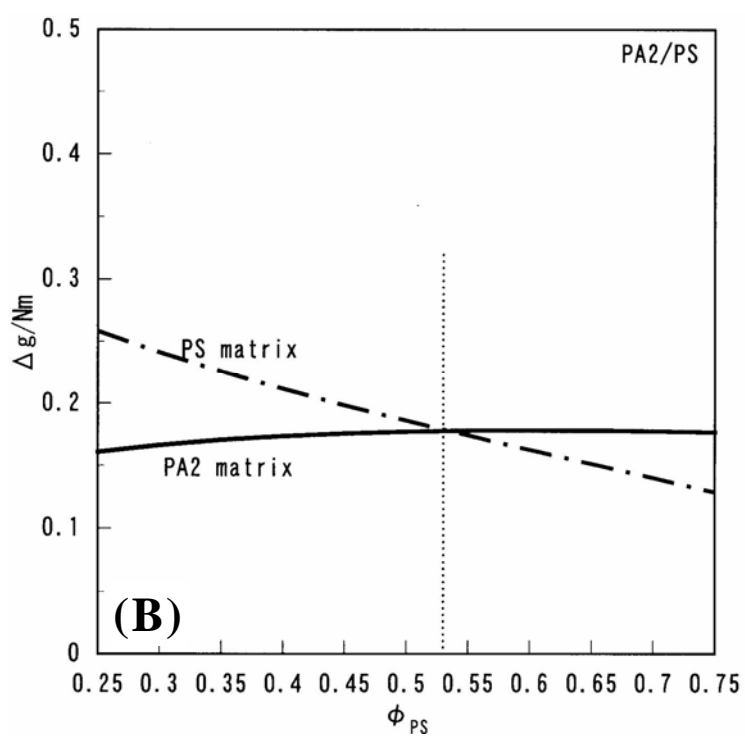
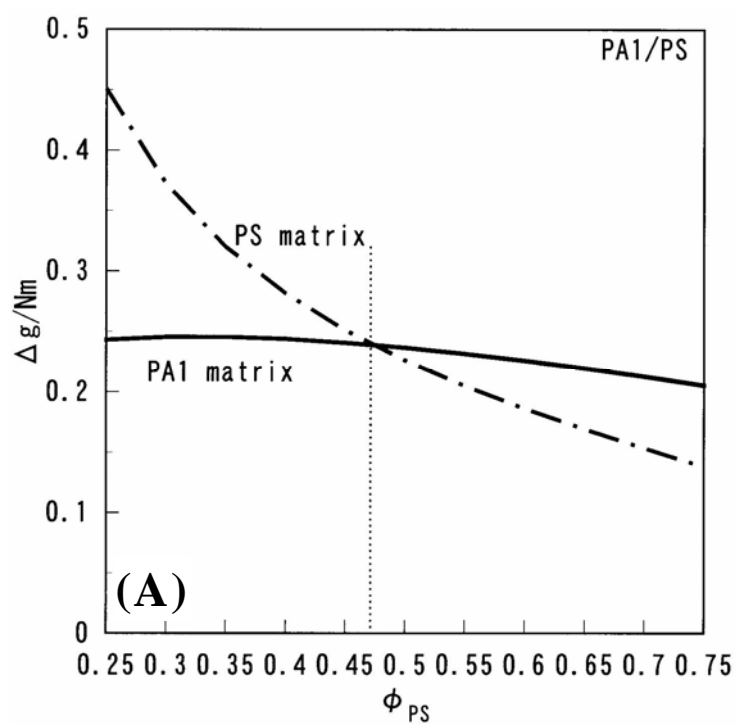


Fig. 4-6. Composition dependence of interfacial energy change calculated for (A) PA1/PS and (B) PA2/PS blends.

造を形成するブレンド組成領域はよく一致する。

- (2) これまでに提案されている半経験式および理論式では，PA/SANおよびPA/PSブレンドが共連続相構造を形成するブレンド組成を精度よく予測することはできない。
- (3) 成分間の界面張力，成分およびブレンドのレオロジー特性を用いて不均一組織構造に由来する界面自由エネルギーを考慮した新たなモデルにより，PA/SANおよびPA/PSブレンドが共連続相構造を形成する組成を定量的に予測することができる。

4.6 参考文献

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich (1989).
2. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
3. A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, **29**, 2170 (1988).
4. M. E. J. Dekkers, S. Y. Hobbs, and V. H. Watkins, *Polymer*, **32**, 2150 (1991).
5. 野村孝夫，西尾武純，前田修一，亀井衛一，日本レオロジー学会誌，**22**，165 (1994).
6. I. H. Do, L. K. Yoon, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **32**, 1387 (1996).
7. I. Luzinov, K. Xi, C. Pagnouille, G. Huynh-Ba, and R. Jerome, *Polymer*, **40**, 2511 (1999).
8. I. Luzinov, C. Pagnouille, and R. Jerome, *Polymer*, **41**, 3381 (2000).
9. I. Kelnar, J. Kotek, B. S. Munteanu, and I. Fortelny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3647 (2003).
10. S-L. Bai, C. G'Sell, J-M. Hiver, and C. Mathieu, *Polymer*, **46**, 6437 (2005).
11. D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
12. 野村孝夫，西尾武純，前田修一，亀井衛一，日本レオロジー学会誌，**22**，155 (1994).
13. M. B. Nir, A. Ram, and J. Miltz, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1878 (1995).
14. H. Q. Xie, J. Xu, and S. Zhous, *Polymer*, **32**, 95 (1991).

15. N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 292 (1977).
16. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
17. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C18**, 109 (1980).
18. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
19. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
20. G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, and G. G. A. Bohm, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 93 (1976).
21. R. M. Ho, C. H. Wu, and A. C. Su, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 511 (1990).
22. L. A. Utracki, *J. Rheol.*, **35**, 1615 (1991).
23. V. I. Metelkin and V. S. Blekht, *Colloid J. USSR*, **46**, 425 (1984).
24. S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **150**, 322 (1935).
25. M. S. Han, W. J. Seo, H. S. Paik, J. C. Hyun, J. W. Lee, and W. N. Kim, *Polym. J.*, **35**, 127 (2003).
26. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, and A. D. Gotsis, *Polymer*, **39**, 5879 (1998).
27. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, and A. D. Gotsis, *Polymer*, **40**, 827 (1999).
28. R. C. Willemse, E. J. J. Ramaker, J. van Dam, and A. Posthuma de Boer, *Polymer*, **40**, 6651 (1999).
29. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
30. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York (1982).
31. 福永謙二, 前田修一, 亀井衛一, 高分子論文集, **53**, 352 (1996).
32. I. M. Krieger and T. J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959).
33. L. E. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4626 (1970).
34. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., New York (1975), chapter 7; 小野木重治訳, "高分子と複合材料の

力学的性質 ” , p235 (1976).

35. H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdic, and D. J. Meier, *Polymer*, **38**, 785 (1997).

第5章 非相溶性ポリマーブレンドのレオロジー特性

5.1 緒 言

ポリマーブレンドの構造形成機構を解明する上で重要な問題の1つとなるのが、ブレンド溶融物の流動特性および粘弾性に関する理解である。これらの特性は、材料の加工性と関連するだけでなく、溶融状態における構造に対する興味深い知見を与える。

ポリマーブレンドのレオロジー特性は均一系ポリマーのそれに比べて著しく複雑であり、無機フィラー充填系ポリマー材料のレオロジー特性と極めて類似していることが報告されている[1]。このようなブレンドのレオロジー特性の特徴は、分散相構造の存在に起因する第二平坦部が連続相のからみ合い緩和よりもより長時間領域に現れることにある[1-14]。また、これらブレンド溶融物のレオロジー特性は、連続相を形成するポリマーのレオロジー特性のみならず、分散相を形成するポリマーのレオロジー特性、分散相の大きさと形、ブレンド組成、連続相と分散相の間の相互作用などの因子にも大きく影響される。すなわち、溶融状態におけるブレンドのレオロジー特性を詳細に検討することで、ブレンドの構造と流動性の関係、さらには溶融状態から冷却固化を経て固体状態に至る組織構造形成に関する有用な情報が得られるものと期待される。しかし、これまでに上述の因子を考慮し、ブレンドのレオロジー特性と構造を系統的に関連づけた研究例は多くはない。

本章では、3種類の非相溶性ブレンドであるPP/SAN、PP/EPRおよびPA/SANブレンドの分散相および連続相のレオロジー特性、分散相サイズ、連続相と分散相間の界面張力を評価し、それに基づいてブレンドのレオロジー特性をエマルジョンモデル[15]による予測と比較検討する。

5.2 実 験

5.2.1 試 料

本章で成分ポリマーとして用いたSAN、PP、PAおよびEPRの分子特性をまとめ

Table 5-1. Number- and weight-average molecular weights and densities for component polymers employed.

polymer	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	$\rho^{e)}/\text{gcm}^{-3}$	remark
PA	2.2 ^{a)}	4.6 ^{b)}	0.977 ^{d)}	-
SAN	3.2 ^{b)}	6.1 ^{b)}	0.907 ^{d)} , 0.943 ^{e)}	AN=24.0 ^{f)} wt%
PP	3.7 ^{b)}	30.4 ^{b)}	0.754 ^{e)}	-
EPR	-	-	0.759 ^{e)}	MFR=5.4 ^{g)} , C ₃ =26.3 ^{h)} wt%

^{a)}determined by titration. ^{b)}determined by GPC. ^{c)}determined by dilatometry. ^{d)}at 250°C. ^{e)}at 200°C. ^{f)}AN denotes acrylonitrile content determined by elementary analysis. ^{g)}MFR denotes melt flow rate at 230°C. ^{h)}C₃ denotes propylene content determined by ¹³C NMR[16,17].

てTable 5-1に示す．これらの成分ポリマーからPP/SAN，PP/EPRおよびPA/SANの組合せでブレンドを調製した．

ブレンドは，（株）東洋精機製作所製のR-40型ローターを装着したブラベンダー型2軸混練機を用いて，Table 5-2に示したブレンド組成で成分ポリマーの所定量を混練時間5minおよび混練ローター回転速度90rpmの混練条件で熔融混練して調製した．なお，PA/SANブレンドは250℃，PP/SANおよびPP/EPRブレンドは200℃で混練した．また，この混練機の容量およびローターと混練機内壁のクリアランスは，それぞれ60mlおよび0.25mmである．また，Table 5-2には，各ブレンド系についてペンダントドロップ法により測定した熔融混練温度における成分ポリマー間の界面張力をあわせて示した．市販のポリマーの組合せからなる非相溶性ブレンドの熔融状態における界面張力は， $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{N/m}$ の範囲にある[18]ので，Table 5-2の3種類のブレンド系における界面張力の範囲は一般に現れる界面張力のほぼ全範囲にわたるものであると考えてよい．つまり，PP/EPRは成分ポリマー間の親和性のよいブレンド系，PP/SANは親和性の悪いブレンド系，またPA/SAN

Table 5-2. Compositions of PP/SAN, PP/EPR and PA/SAN blends and interfacial tensions between the components.

blend	composition in wt%	$\gamma_{12}/10^{-3}\text{Nm}^{-1}$
PP/SAN	90/10, 75/25, 60/40	7.30 ^{a)}
	40/60, 25/75, 10/90	
PP/EPR	90/10, 10/90	0.53 ^{a)}
PA/SAN	75/25, 25/75	4.15 ^{b)}

a) at 200°C. b) at 250°C.

はPP/EPRとPP/SANの中間の親和性を持つブレンド系の代表とみなせる。

ブレンドは熔融混練によって調製したため，混練時の熱およびせん断によってブレンド中の成分ポリマーの分子量およびその分布が変化し，そのため，成分ポリマーのレオロジー特性も混練前後で変化すると予想された．そこで，ブレンド中の各成分ポリマーのレオロジー特性を明らかにするために，下記の方法で各成分ポリマーを抽出分離し，さらに使用溶媒を完全に除去して試料を得た．

A) PP/SANブレンド

PP含有率の多いブレンドでは，試料5gを500mlの*p*-キシレンで還流してPPを溶解したのち，SAN粒子が分散した熱*p*-キシレン溶液を熱ろ過して，熱*p*-キシレン不溶成分(すなわちSAN)と可溶成分(すなわちPP)を分離した．また，SAN含有率の多いブレンドでは，試料5gを室温で500mlのアセトンに溶解させたのち，アセトン不溶成分(すなわちPP)と可溶成分(すなわちSAN)を分離した．

B) PP/EPRブレンド

ブレンド5gを500mlの*p*-キシレンで還流，均一溶解させたのち，その溶液を室温まで放冷して室温での不溶成分(XI成分，すなわちPP)と可溶成分(XS成分，すなわちEPR)を分離した．

C) PA/SANブレンド

微細に粉碎したブレンド5gを室温で500mlのアセトンに溶解し，アセトン不溶成

分（すなわちPA）と可溶成分（すなわちSAN）を分離した．

溶融レオロジー測定のための厚さ約1mm，直径27mmの円板状試料は，熱プレスで加圧溶融成形後，室温まで放冷して得た．成形温度はPAおよびそれを含むブレンドでは250℃，その他の成分ポリマーおよびブレンドでは200℃とした．

5.2.2 測定

成分ポリマーおよびブレンド溶融物の貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G'' の測定は，直径25mm，コーン角0.1radのコーン・プレートを着したレオメトリックスファーマー（株）製のRDS-IIを用いて， $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の角周波数範囲で行った．なお，測定温度は，PA/SANブレンドでは250℃，PP/SANおよびPP/EPRブレンドでは200℃である．

200℃および250℃における成分ポリマー間の界面張力を，ペンダントドロップ法[19,20]によって測定した．

ブレンドの組織構造の観察は，染色試料の超薄切片（厚さ約100nm）について日本電子（株）製のTEM Model TEM-200CXを用いて行った．なお，PAを含むブレンドはリンタンゲステン酸[21]で，それ以外のブレンドは RuO_4 [22]で染色した．また，非相溶性ブレンドの組織構造は，熱履歴によって大きく変化する[23,24]ので，レオロジー測定後の試料について構造を観察した．

各ブレンド中の分散相粒子の大きさは，ピラス（株）製の画像処理システムPIAS-IIを用いて，数枚のTEM像から1000個以上の分散相粒子についての統計的処理によって評価した．

5.3 結果と考察

5.3.1 分散相粒子サイズ

ブレンドの内部組織構造は，PP/SAN=40/60ブレンドを除いて，含有率の多い成分ポリマーが連続相を，含有率の少ない成分ポリマーが分散相を形成する海島構造であった．Fig. 5-1は，その典型的な例としてPA/SAN=75/25ブレンドのTEM写真を示す．図中の黒い連続相および白い分散相粒子はそれぞれPAおよびSANを表わす．一方，PP/SAN=40/60ブレンドの組織構造は単純な海島構造ではなく，両成

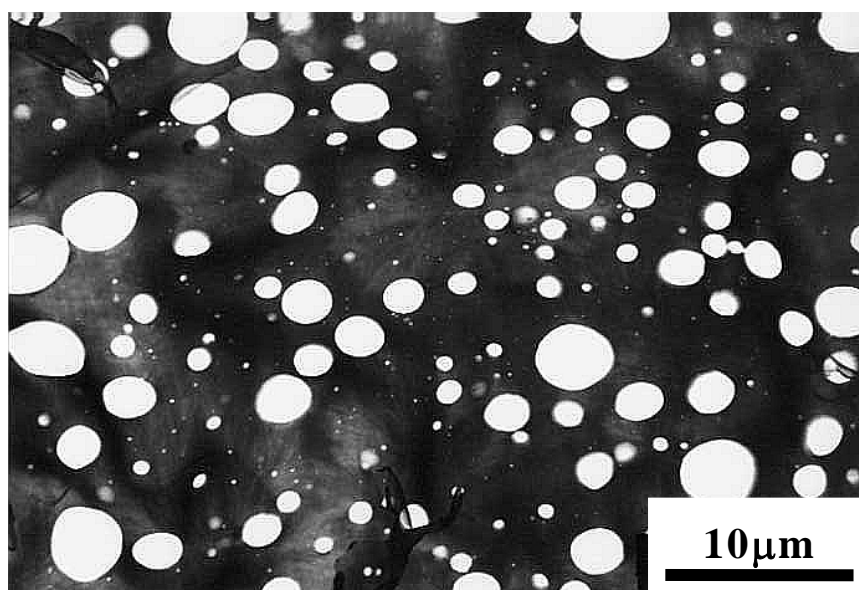


Fig. 5-1. TEM microphotograph for PA/SAN=75/25 blend.

分ポリマーがともに連続相を形成し，さらにそれら連続相中に他方のポリマーが分散相を形成する複雑な組織構造であった．Fig. 5-2は，Fig. 5-1に示したTEM写真の画像処理によって評価したPA/SAN=75/25ブレンド中の分散相粒子半径の分布を示す．図に見られるように，一般に熔融混練によって調製されたブレンドの分散相粒子の大きさは均一ではなく，広い分布を有する[25,26]．それゆえ，本章では分散相粒子の大きさとして，式(5-1)で定義される体積平均半径 r_v を用いることにする．

$$r_v = \frac{\sum \phi_i r_i}{\phi_d} \quad (5-1)$$

ただし， ϕ_i は半径 r_i を有する分散相粒子の体積分率である．

Table 5-3は，各ブレンド中の分散相粒子の r_v を示す．表から明らかなように，分散相の大きさは，同じブレンド組成では界面張力の小さいブレンド系ほど小さくなることわかる．

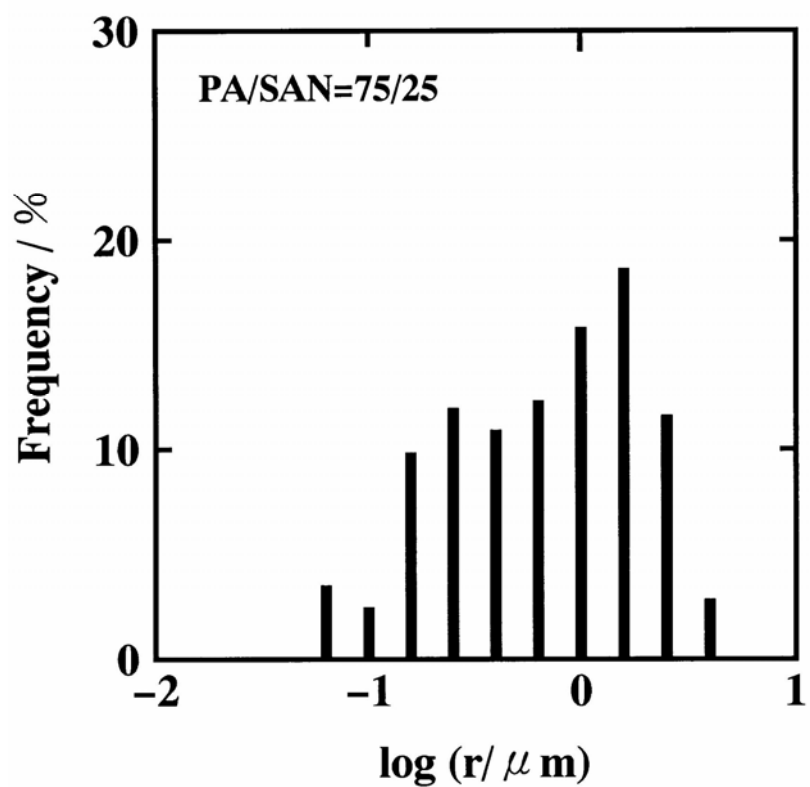


Fig. 5-2. Distribution of radii of dispersed phases for PA/SAN=75/25 blend.

Table 5-3. Volume-average radii r_v of dispersed phases for PP/SAN, PP/EPR and PA/SAN blends.

blend	$r_v/\mu\text{m}$
PP/SAN=90/10	3.39
75/25	12.90
60/40	19.89
25/75	13.30
10/90	5.32
PP/EPR=90/10	0.63
10/90	0.15
PA/SAN=75/25	4.22
25/75	5.53

5.3.2 ブレンド溶融物のレオロジー特性

Fig. 5-1に例示したように，3種類のブレンド系はそれぞれ海島構造を有する．このようなブレンドのレオロジー特性の特徴は，分散相粒子の存在に起因する第二平坦部が連続相を形成するポリマーのからみ合い緩和領域よりも長時間側に現れることにある[1-14]．

Fig. 5-3～Fig. 5-8は，200℃におけるPP/SANおよびPP/EPRブレンド，ならびに250℃におけるPA/SANブレンドの G' および G'' の角周波数依存性を各成分ポリマーのそれらと比較する．ただし，図中の成分ポリマーの G' および G'' は，溶融混練前の成分ポリマーについて得たものである．PP/SANブレンドでは，図の繁雑さを避けるために，それらの G' と G'' を2つの図に分けて示した．

Fig. 5-3～Fig. 5-8の周波数域では，連続相成分の流動領域から分散相粒子の存在に起因する第二平坦部までが観察されると考えられる．特にFig. 5-8に示したPA/SAN=75/25ブレンドの G' は低周波数領域で2種類の成分ポリマーの G' より大きく，第二平坦部の存在が明瞭に観察される．

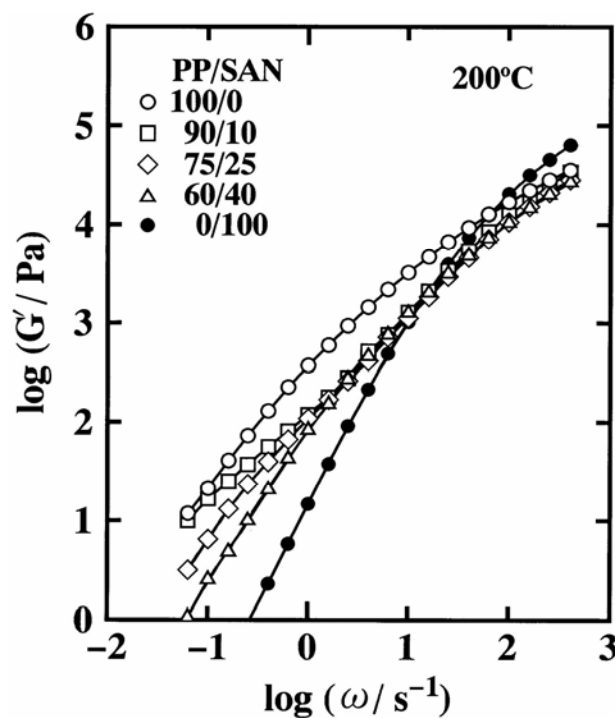


Fig. 5-3. Frequency dependence of G' for three PP/SAN blends of different PP content ($\geq 60\%$) and their components (before melt-blending) at 200°C.

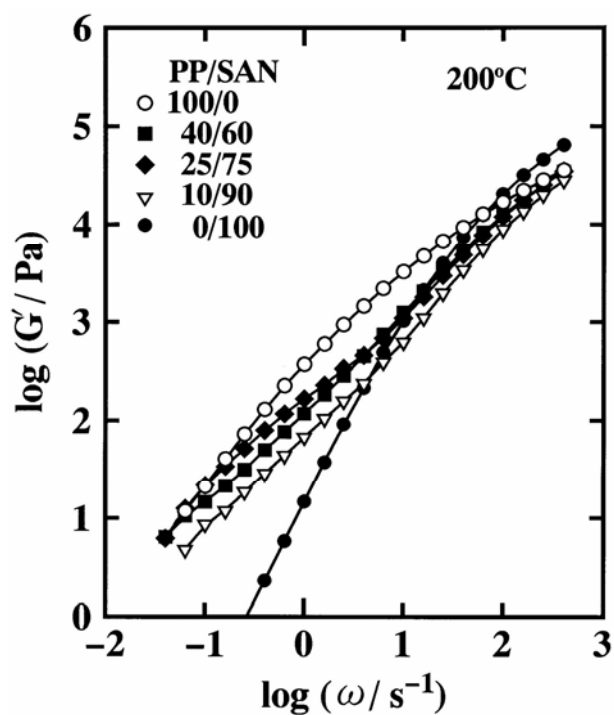


Fig. 5-4. Frequency dependence of G' for three PP/SAN blends of different SAN content ($\geq 60\%$) and their components (before melt-blending) at 200°C.

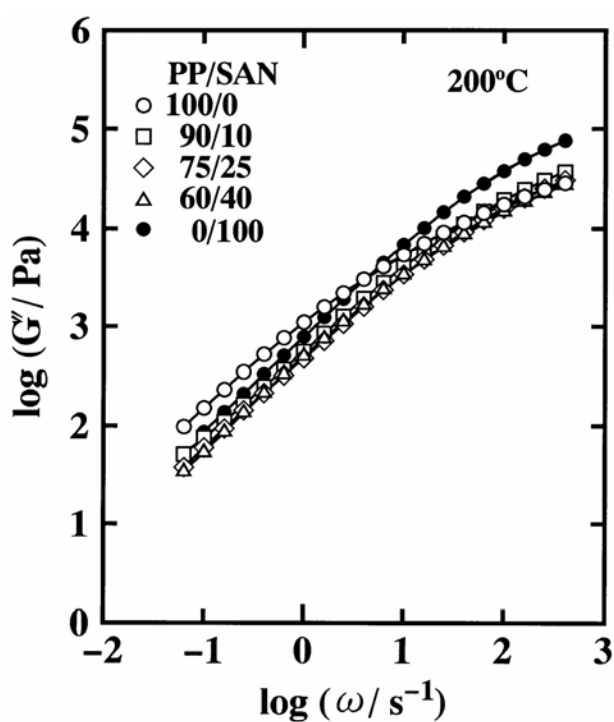


Fig. 5-5. Frequency dependence of G'' at 200°C for the same blends and their components as shown in Fig. 5-3.

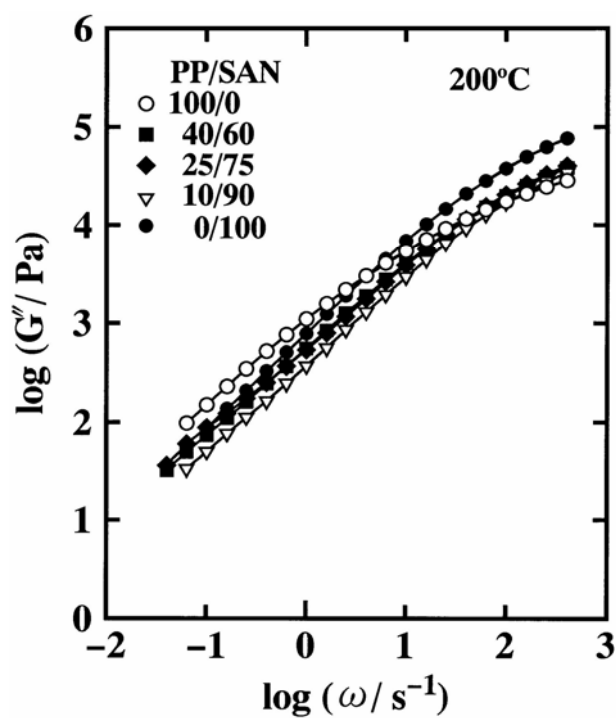


Fig. 5-6. Frequency dependence of G'' at 200°C for the same blends and their components as shown in Fig. 5-4.

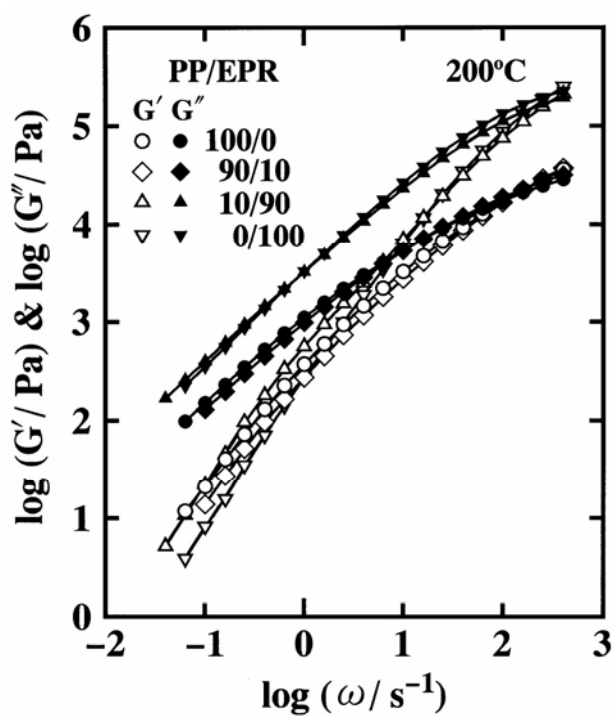


Fig. 5-7. Frequency dependence of G' and G'' for PP/EPR blends and their components (before melt-blending) at 200°C.

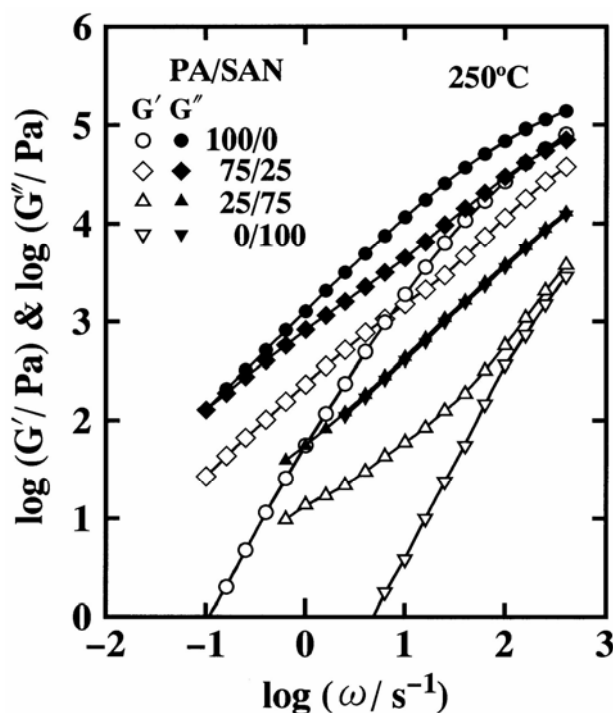


Fig. 5-8. Frequency dependence of G' and G'' for PA/SAN blends and their components (before melt-blending) at 250°C.

ここで，Fig. 5-3～Fig. 5-6に示したPP/SANブレンドの G' および G'' 曲線を注意深くながめれば，これらのブレンドのレオロジー挙動が極めて特異であることがわかる．ブレンド中の各成分のレオロジー特性が熔融混練前後で同一ならば，ブレンドの G' および G'' 曲線は，高周波数領域では両成分ポリマーのそれらの間に，また低周波数領域では両成分ポリマーのそれらの間あるいは上に位置しなければならない．しかしながら，Fig. 5-3～Fig. 5-6に示した全てのPP/SANブレンドでは，高周波数領域の G' は両成分ポリマーのそれらよりも小さく，一方，低周波数領域の G'' は両成分ポリマーのそれらよりも小さい．

これらの特異性は，熔融混練でブレンドを調製する際の熱およびせん断によって，成分ポリマーの分子量および分子量分布が変化し，しかもその変化の程度がブレンド組成によって異なることを示唆している．また，Fig. 5-7およびFig. 5-8には明瞭に観察されないが，PP/EPRおよびPA/SANブレンドでも程度の差はあってもPP/SANブレンドにおけるのと同様の変化が生じていると考えた方がよい．換言すれば，これらの結果は熔融混練で調製したブレンドのレオロジー特性を的確に

把握するためには，混練前の各成分ポリマーのレオロジー特性ではなく，むしろブレンド中の成分ポリマーのそれを個々に明確にしておく必要があることを意味する．

5.3.3 ブレンド中の各成分ポリマー溶融物のレオロジー特性

ブレンド溶融物のレオロジー特性をより明らかにするために，各ブレンドから抽出して得た成分ポリマーのレオロジー特性を測定した．Fig. 5-9およびFig. 5-10は，PP/SANブレンドから抽出して得たPP成分の200 における G' を混練前のPPの G' （点線）と比較する．Fig. 5-9はPP含有率の多いブレンドから得たPP成分の，またFig.5-10はSAN含有率の多いブレンドから得たPP成分のレオロジー挙動を示す．抽出したPP成分の G' は測定した全周波数範囲にわたって混練前のPPの G' よりも小さく，溶融混練によるPP分子量の低下は明らかである．また，PP含有率の多いブレンドから抽出したPP成分の G' はブレンド中のSAN含有率が多くなるほど小さく，一方，SAN含有率の多いブレンドから抽出したPP成分の G' はSAN含

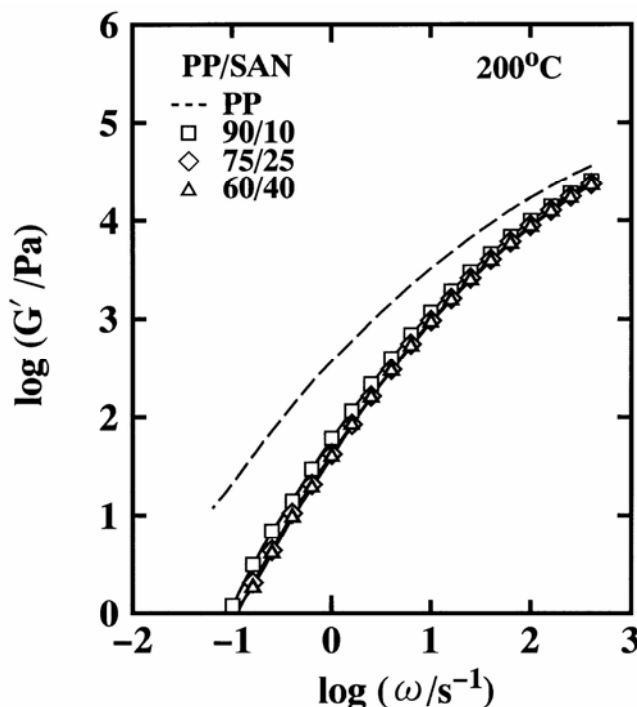


Fig. 5-9. Comparison of G' curves at 200°C for PP components extracted from three PP/SAN blends of different PP content ($\geq 60\%$) with that for virgin PP (before melt-blending).

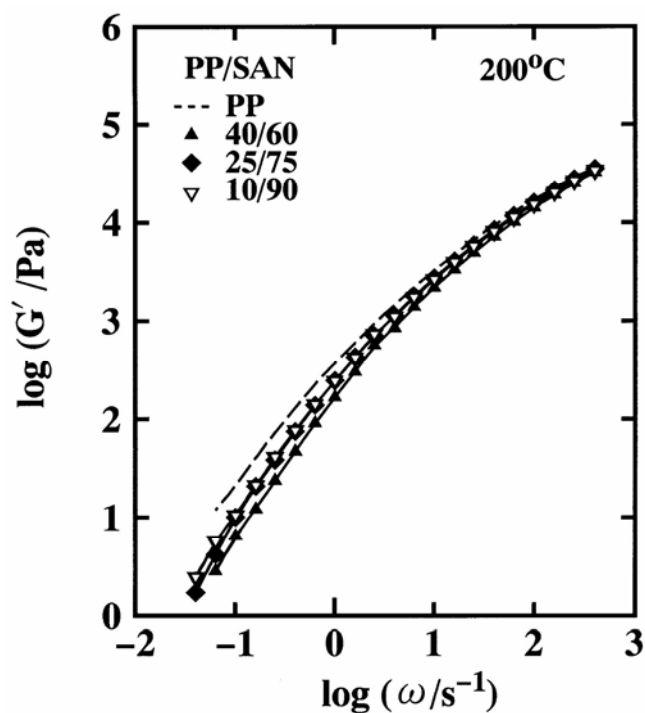


Fig. 5-10. Comparison of G' curves at 200 °C for PP components extracted from three PP/SAN blends of different SAN content (≥60%) with that for virgin PP (before melt-blending).

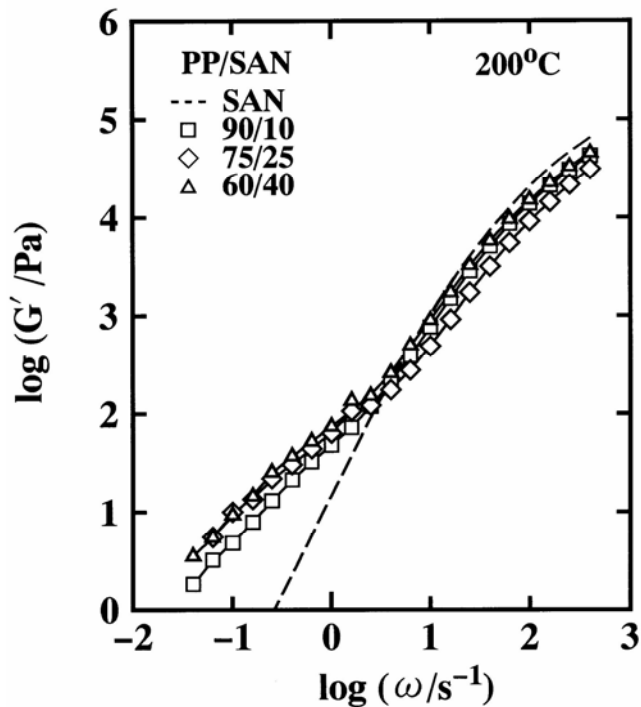


Fig. 5-11. Comparison of G' curves at 200 °C for SAN components extracted from three PP/SAN blends of different PP content (≥60%) with that for virgin SAN (before melt-blending).

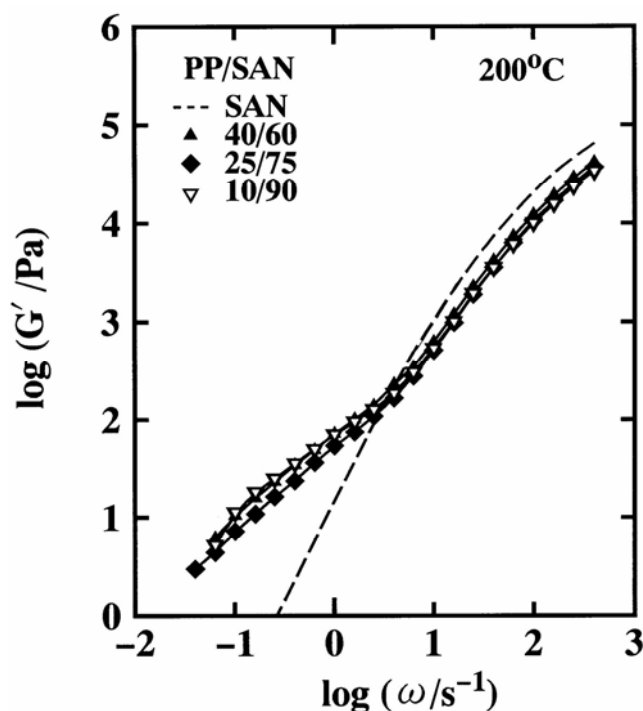


Fig. 5-12. Comparison of G' curves at 200 °C for SAN components extracted from three PP/SAN blends of different SAN content ($\geq 60\%$) with that for virgin SAN (before melt-blending).

有率が多くなるほど大きくなる．さらに，PP含有率の多いブレンドにおけるよりも，SAN含有率の多いブレンドにおける方がPPの G' の低下，すなわち分子量低下は小さい．いずれにせよ組成の異なるブレンドから抽出したPP成分の G' 曲線は異なることから，分子量低下の程度はブレンド組成によって異なることがわかる．

Fig. 5-11およびFig. 5-12は，それぞれPP/SANブレンドから抽出したSAN成分の200 における G' を溶融混練前のSANの G' （点線）と比較する．ブレンドから抽出したすべてのSAN成分の G' は高周波数領域において混練前のSANの G' よりも小さいが，低周波数領域においては大きくなる．また，PP含有率の多いブレンドから抽出したSAN成分の高周波数領域での G' は，ブレンド中のSAN含有率が多いほど大きく，一方，SAN含有率の多いブレンドから抽出したSAN成分の G' はSAN含有率が多いほど小さい．さらに，ブレンド中のPP，SAN含有率によらず，高周波数領域で大きな G' を持つSAN成分ほど低周波数領域での G' は小さい．

ブレンドから抽出したSAN成分の G' のこのような周波数依存性は，一見，前述

した分散相構造を有するブレンドのそれと類似している．このことは，PP/SANブレンドからPPおよびSAN成分を抽出する際に，SAN成分中にPPが混入した可能性を示唆しているとも考えられたので，すべてのSAN成分についてフーリエ変換赤外分光（FT-IR）スペクトルを測定した．しかしながら，測定したFT-IRスペクトルは熔融混練前のSANのそれと同一であり，PP成分に特有の吸収は観察されなかった．したがって，SAN成分の G' が，高周波数および低周波数領域において混練前のSANの G' よりも小さくなったり大きくなったりする原因は，PP成分の混入のためではなく，混練時に熱およびせん断によってSAN分子鎖が切断されるとともにその一部が再結合して低分子量および高分子量のSANがブレンド中に生成したためと考えるのが妥当である．

このようなFig. 5-9～Fig. 5-12の結果は，Fig. 5-3～Fig. 5-6に示したPP/SANブレンドの G' および G'' の特異な挙動が，熔融混練によるPPおよびSAN成分の分子量および分子量分布の変化によるものであることを支持する．

Fig. 5-13は，PP/EPRブレンドから抽出したPPおよびEPR成分の200 における G' を熔融混練前のPPおよびEPRの G' （点線）と比較する．なお，図の繁雑さを避けるために，ブレンドから抽出したPP成分および混練前のPPの G' は縦軸に沿ってシフトした．また，Fig. 5-14は，PA/SANブレンドから抽出したPAおよびSAN成分の250 における G' を混練前のPAおよびSANの G' （点線）と比較する．これらの図から，PP/EPRブレンド中のPPおよびEPR成分，PA/SANブレンド中のPAおよびSAN成分は，PP/SANブレンド中のPPおよびSAN成分と同様に熔融混練の影響を受けて分子量および分子量分布が変化し，その変化の程度は組成によって異なることがわかる．また，PP/EPRブレンド中のPPおよびEPR成分の分子量変化の傾向および G' 曲線の形状は，PP/SANブレンド中のPP成分のそれによく似ている．一方，PA/SANブレンド中のPAおよびSAN成分の挙動は，PP/SANブレンド中のSAN成分のそれによく似ている．

このように，熔融混練で調製したブレンド中の成分ポリマーのレオロジー特性は，混練前の成分ポリマーのそれと極めて異なる．したがって，ブレンドのレオ

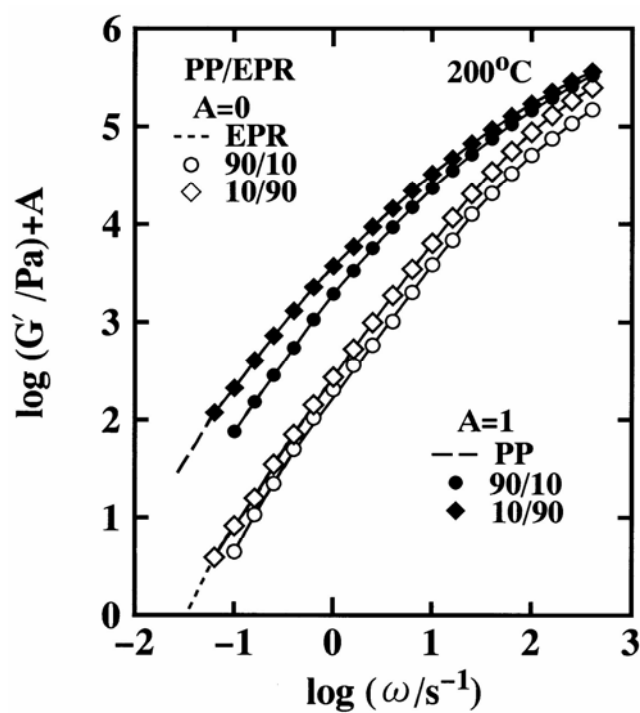


Fig. 5-13. Comparison of G' curves at 200°C for PP and EPR components extracted from PP/EPR blends with those for virgin PP and EPR (before melt-blending).

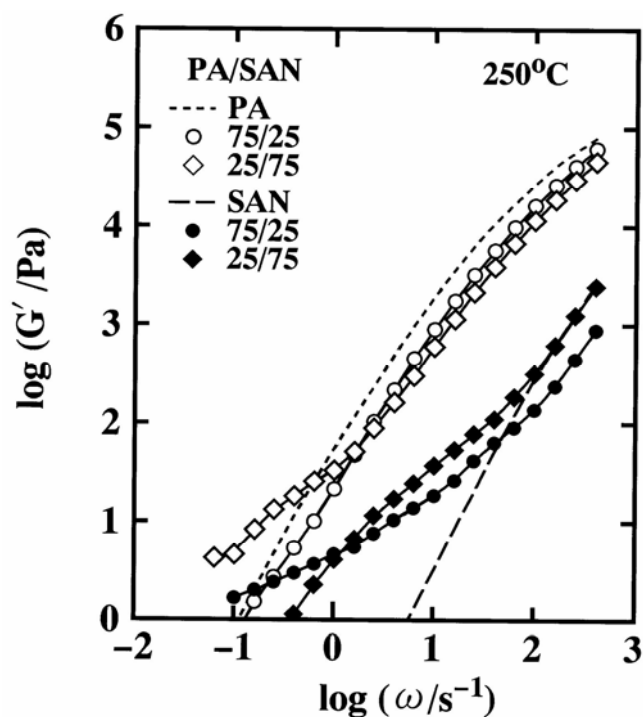


Fig. 5-14. Comparison of G' curves at 250°C for PA and SAN components extracted from PA/SAN blends with those for virgin PA and SAN (before melt-blending).

ロジー特性を議論するためには，少なくともブレンド中の成分ポリマーのレオロジー特性を正確に把握しておかなければ無意味であると言ってよい．

5.3.4 ブレンド溶融物のレオロジー特性に対するエマルジョンモデルの妥当性

上述のように，分散相構造を有するブレンド溶融物と成分ポリマーのレオロジーの相違は，前者には連続相を形成する成分のからみ合い緩和と分散相粒子の存在に起因する緩和が異なる特性時間をもって存在しているのに対して，後者にはからみ合い緩和しか存在しないことにあると考えられる．それゆえ，ブレンド溶融物のレオロジー特性の解明とは，分散相粒子の存在に起因する緩和機構の解明にほかならない．

このような分散系特有の分散相間および分散相と連続相間の相互作用と分散相の変形についての考察に基づいて，最近，Palierneは粘弾性エマルジョンに対し，連続相および分散相のレオロジー特性，分散相の大きさおよびその分布，さらに連続相と分散相間の界面張力の関数としてエマルジョンモデルを提案した[15]．このモデルでは，角周波数におけるエマルジョンの複素弾性率 G_b^* が式(5-2)のように表される．

$$G_b^* = G_M^* \frac{1 + 3\Sigma \left(\frac{\phi_i E_i}{D_i} \right)}{1 - 2\Sigma \left(\frac{\phi_i E_i}{D_i} \right)} \quad (5-2)$$

$$E_i = \frac{4\gamma_{12}}{r_i} (2G_M^* + 5G_D^*) + (G_D^* - G_M^*) (16G_M^* + 19G_D^*) \quad (5-3)$$

$$D_i = \frac{40\gamma_{12}}{r_i} (G_M^* + G_D^*) + (2G_D^* + 3G_M^*) (16G_M^* + 19G_D^*) \quad (5-4)$$

ただし， G_M^* および G_D^* は，それぞれ連続相および分散相の複素弾性率である．

また，Graebblingらは，分散相粒子サイズの平均値が同一であれば，分散相粒子サイズの分布は式(5-2)による計算結果にはほとんど影響を及ぼさないこと，さらには分散相粒子サイズとしては r_v を用いるのが妥当であることを示している[13]．

彼等の結果にしたがえば，式(5-2)において ϕ_i および r_i はそれぞれ ϕ_d および r_v に置き換えられる．

さらに，このエマルジョンモデルによれば，半径 r の分散相粒子が体積分率 ϕ_d で存在する場合の第二平坦部の弾性率 G_d およびその特性緩和時間 τ_d はそれぞれ式(5-5)および式(5-6)で表される[13]．

$$G_d = \frac{20\gamma_{12}\phi_d}{r[2k_0 + 3 - 2\phi_d(k_0 - 1)]^2} \quad (5-5)$$

$$\tau_d = \frac{r\eta_{M0}(19k_0 + 16)[2k_0 + 3 - 2\phi_d(k_0 - 1)]}{4\gamma_{12}[10(k_0 + 1) - 2\phi_d(5k_0 + 2)]} \quad (5-6)$$

$$k_0 = \frac{\eta_{D0}}{\eta_{M0}} \quad (5-7)$$

ただし， η_{M0} および η_{D0} はそれぞれ連続相および分散相のゼロせん断粘度， k_0 はそれらの比 (η_{D0}/η_{M0}) を表わす．なお，このモデルの τ_d は変形した分散相粒子が球形の平衡状態へ回復するのに要する時間に相当する．つまり，エマルジョンモデルの第二平坦部は分散相粒子の変形の回復に起因する．

Graebblingらは式(5-2)がPS/ポリメチルメタアクリレート (PMMA) ブレンドおよびポリジメチルシロキサン/ポリオキシエチレンジオールブレンド溶融物のレオロジー特性を定量的に表わすことを報告している[13]．一方，Brahimiら[11]およびBousminaら[14]は，それぞれ高密度ポリエチレン/ハイインパクトポリスチレンブレンドおよびPMMA/ブチルアクリレートスチレン共重合体ゴムラテックスブレンドのレオロジー特性が式(5-2)では定量的に記述できないと報告している．

エマルジョンモデルとは異なり，Masudaらは第二平坦部は分散相粒子の平衡位置が熱運動で回復する並進拡散過程に対応すると考え，第二平坦部の特性緩和時間 τ_p として式(5-8)を提案した[27]．

$$\tau_p = \frac{L^2}{6D} \quad (5-8)$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{M0}r} \quad (5-9)$$

ただし， D ， k_B および T はそれぞれ半径 r の分散相粒子の並進拡散係数，ボルツマン定数および絶対温度である．また， L は分散相粒子の平均重心間距離である．式(5-8)の特徴は， τ_p には分散相のレオロジー特性および連続相と分散相間の界面張力を含まない点にある．

Masudaらは，式(5-8)が星形ポリマーおよび高度に枝分かれした樹木状ポリマーのレオロジー特性に現れる長時間緩和をよく説明すると報告している[27]．さらに，Okuboは液体状高分子コロイドの構造緩和が式(5-8)にしたがうことを明らかにした[28]．

本章におけるようなブレンドの第二平坦部が現れる機構が分散相粒子の変形回復によるものか，それとも分散相粒子の位置の回復によるものかを知ることは興味深い．

Fig. 5-15は，PP/EPR=10/90ブレンドについて， G' 曲線と式(5-6)および式(5-8)から求めた特性周波数 $(\tau_d)^{-1}$ および $(\tau_p)^{-1}$ を比較する．また，図中の点線は式(5-5)から求めた G_d を示す． τ_d ， G_d および τ_p の算出に必要な η_{M0} および η_{D0} にはブレンドから抽出した成分ポリマーについての粘度を用い，界面張力および r_v はTable 5-2およびTable 5-3の結果を用いた．また， τ_p の計算に用いた分散相の r_n および L は，TEM写真の画像解析から求めた．PP/EPR=10/90ブレンドにおける r_n および L はそれぞれ $0.09\mu\text{m}$ および $0.507\mu\text{m}$ であった．図から明らかなように τ_p ($=9.74 \times 10^3 \text{s}$) は τ_d ($=1.78 \text{s}$) よりはるかに大きく， $(\tau_d)^{-1}$ の方がPP/EPR=10/90ブレンドの粘弾性緩和周波数をよく説明する．さらに，エマルジョンモデルの妥当性を明確にするために，PP/SANの各ブレンドについて，PPおよびSAN成分のレオロジー特性がそれぞれ熔融混練後のPPおよび混練前のSANのそれであると仮定して， τ_d および τ_p を算出した．Fig. 5-3およびFig. 5-4から推測される特性緩和時間はおおざっぱに見積って

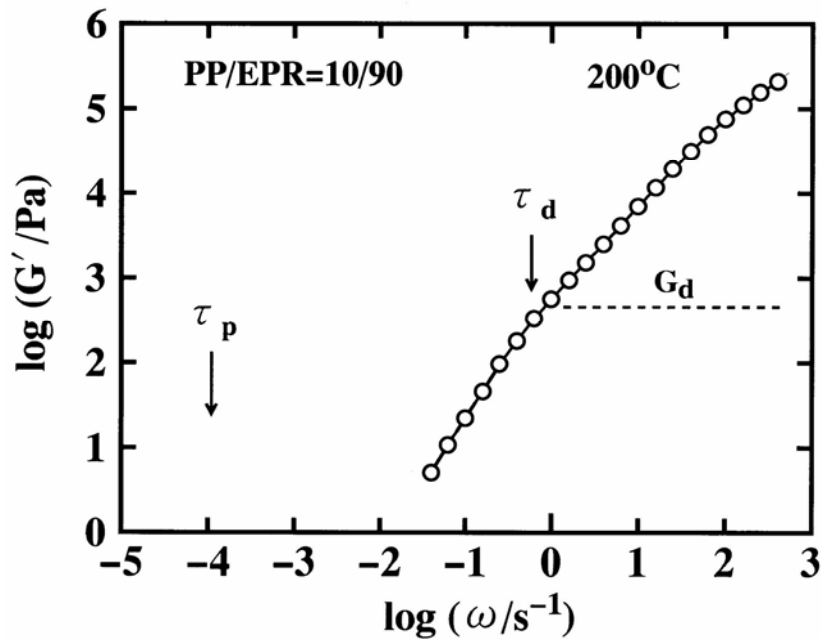


Fig. 5-15. Comparison of characteristics frequencies, $(\tau_d)^{-1}$ and $(\tau_p)^{-1}$ with G' data at 200°C for PP/EPR=10/90 blend.

1 ~ 10sの範囲にあるが，算出した τ_p の値は $10^6 \sim 10^8$ sとなりはるかに大きい．一方， τ_d の値は，0.6 ~ 5sとなりFig. 5-3およびFig. 5-4からの推測値とよくあう．このような結果は，第二平坦部が分散相粒子の変形の回復に起因して現れるとするエマルジョンモデルの方を支持する．

次の問題は，エマルジョンモデルがどの程度本章のブレンド系のレオロジー特性を再現し得るかにある．Fig. 5-16 ~ Fig. 5-19は，200 °CにおけるPP/SANおよびPP/EPRブレンド，ならびに250 °CにおけるPA/SANブレンドの G' および G'' の実測値（印）と式(5-2)による計算値（実線）を比較する．計算に用いた分散相および連続相のレオロジー特性はブレンドから抽出した各成分の特性とし，また界面張力および r_v はそれぞれTable 5-2およびTable 5-3の値を用いた．なお，PP/SANブレンドでは図の繁雑さを避けるために実験値および計算値を縦軸に沿ってシフトした．さらに，PP/SAN=40/60のブレンドの組織構造は海島構造ではなく，エマルジョンモデルを適用できないために除外した．図から明らかなようにすべてのブレンド

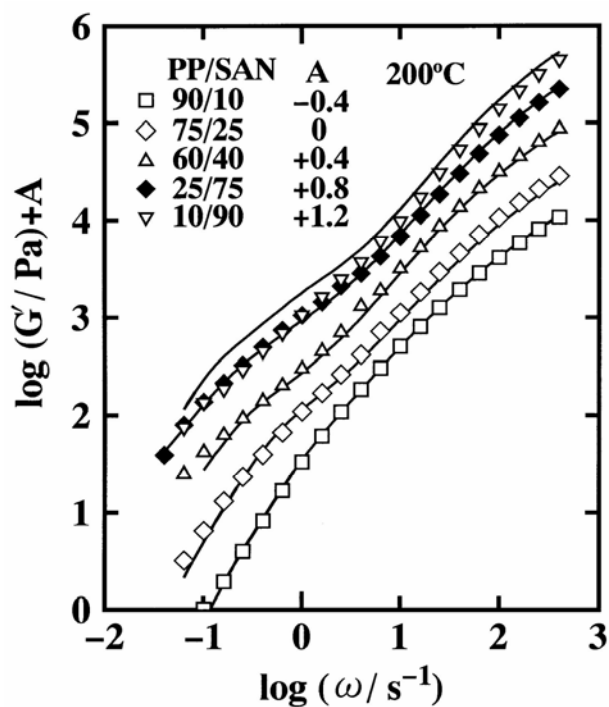


Fig. 5-16. Comparison of G' data at 200°C with prediction of an emulsion model for five PP/SAN blends. The model parameters were evaluated for PP and SAN components extracted from the blends.

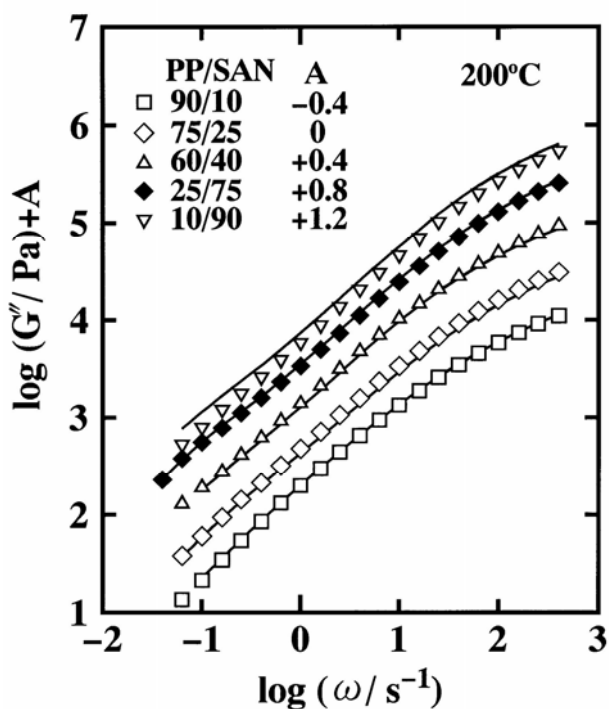


Fig. 5-17. Comparison of G'' data at 200 °C with prediction of an emulsion model for five PP/SAN blends. The model parameters were evaluated for PP and SAN components extracted from the blends.

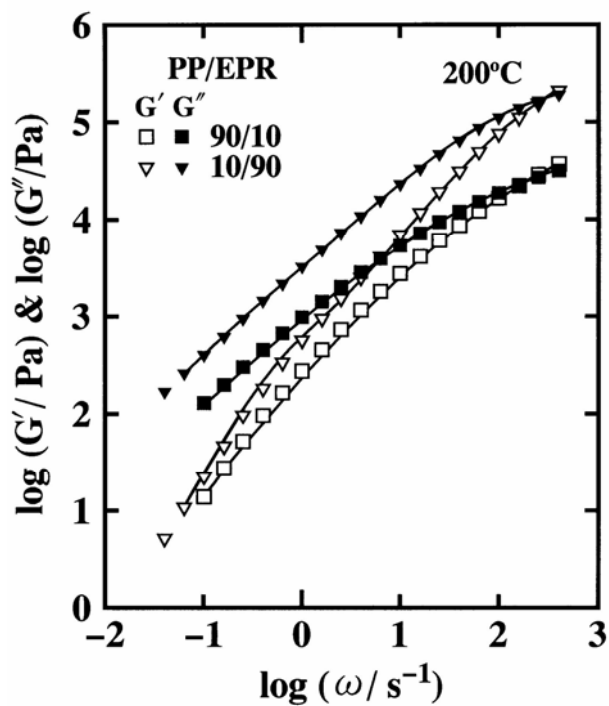


Fig. 5-18. Comparison of G' and G'' data at 200°C with prediction of an emulsion model for PP/EPR blends. The model parameters were evaluated for PP and EPR components extracted from the blends.

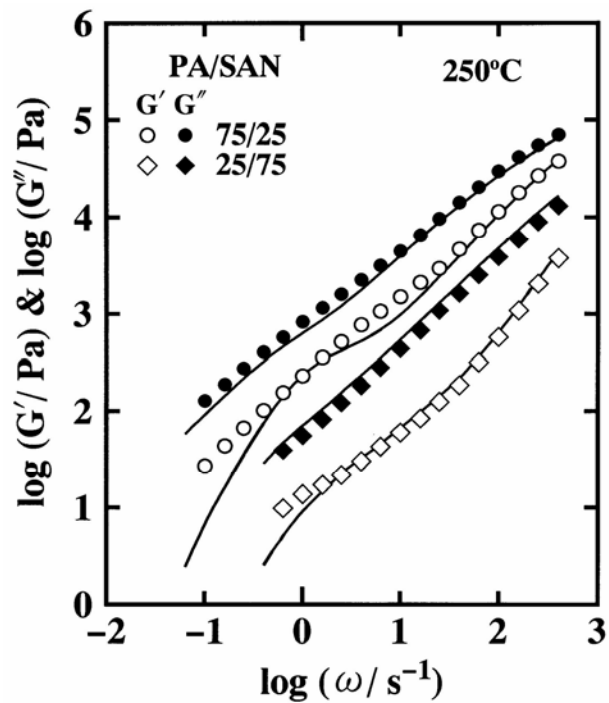


Fig. 5-19. Comparison of G' and G'' data at 250°C with prediction of an emulsion model for PP/EPR blends. The model parameters were evaluated for PA and SAN components extracted from the blends.

系において、 G' および G'' の実測値と式(5-2)の計算値は測定した角周波数領域にわたってよく一致している。この結果は、エマルジョンモデルが海島構造を有するポリマーブレンドのレオロジー特性を定量的に表わす極めて適切なモデルであることを示している。

Fig. 5-16 ~ Fig. 5-19で示したエマルジョンモデルの妥当性から、Graebblingら[13]とBrahimiら[11]の間のモデルに対する評価の相違は、ブレンドの調製方法にあったと考えられる。Graebblingらは成分ポリマーを溶液ブレンド法で混合したのち、凍結乾燥してブレンドを調製したのに対して、Brahimiらはブレンドを溶融混練で調製しているので、当然成分ポリマーのレオロジー特性は本章の結果と同様にブレンド組成ごとに複雑に変化しているであろうことが考えられる。

以上のようにエマルジョンモデルはポリマーブレンドのレオロジー特性をよく表わすが、モデル導出の仮定から、その適応範囲には限界がある。ポリマーブレンドと同様に、無機フィラー充填系ポリマー[3-5]や、架橋ゴム充填系ポリマー溶融物[6-8]も第二平坦部を示すことはよく知られている。しかも、それらの第二平坦部の高さは一般にポリマーブレンドよりも高く、極めて長い特性緩和時間を有する。エマルジョンモデルでは式(5-5)からも明らかなように、分散相が剛くなればなるほど G_d の値は小さくなる。例えば分散相が剛体球であれば式(5-5)は極めて小さく実測不可能な G_d の値しか予測しないので、無機フィラー充填系ポリマーや架橋ゴム充填系ポリマーのように分散相が剛い場合のレオロジー特性をこのモデルは説明することができない。しかしながら、それらの系の第二平坦部は、分散相粒子間の相互作用による分散相粒子の凝集構造や3次元ネットワーク構造に由来して出現することが多い[4,29]。エマルジョンモデルは、それらに対する考慮がなされていないために、分散相粒子の凝集構造や3次元ネットワーク構造を有する系のレオロジー特性を説明することができない。Bousminaらの系がエマルジョンモデルで記述できなかった[14]のは、この理由による。したがって、連続相と分散相の溶融粘度あるいは弾性率に極めて大きな差のある場合に、エマルジョンモデルが系のレオロジー特性を定量的に記述できるかは、分散相粒子の凝集構造や3次元ネットワーク構造を形成しない系を用いた検討が必要である。そのような系の

第二平坦部については，分散相粒子の変形の回復とは異なる機構を考える必要があるかもしれない．

5.4 結 言

本章では，PP/SAN，PP/EPRおよびPA/SANブレンド溶融物のレオロジー特性を， $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の角周波数範囲で測定し，得られた結果とPalierneのエマルジョンモデルからの予測の比較を試みた．3種類の非相溶性ブレンド系の動的弾性率の角周波数依存性曲線の低周波数領域には，分散相構造に由来する長時間緩和機構が存在する．これらの長時間緩和は，エマルジョンモデルで定量的に記述し得る．ここで，用いたブレンド系の界面張力の範囲 ($5.3 \times 10^{-4} \sim 7.3 \times 10^{-3} \text{ N/m}$) から考えると，エマルジョンモデルは海島構造を有する非相溶性ブレンドのレオロジー特性に対して，広く適用が可能であることが示唆される．

5.5 参考文献

1. 升田利史郎，高橋雅興，高分子，**42**, 734 (1993).
2. L. A. Utracki, “ Polymer Alloys and Blends ”, Hanser, Munich (1989), chapter3; 西敏夫訳，“ポリマーアロイとブレンド”(1991)，東京化学同人，p157.
3. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
4. S. Onogi and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Reviews*, **1**, 45 (1981).
5. 李 林，升田利史郎，日本レオロジー学会誌，**17**, 145 (1989).
6. 升田利史郎，来田村実信，小野木重治，日本レオロジー学会誌，**8**, 147 (1980).
7. T. Masuda, A. Nakajima, M. Kitamura, Y. Aoki, N. Yamauchi, and A. Yoshioka, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1457 (1984).
8. 升田利史郎，李 林，来田村実信，青木雄二，日本レオロジー学会誌，**15**, 158 (1987).
9. P. Scholz, D. Froelich, and R. Muller, *J. Rheol.*, **33**, 481 (1989).
10. D. Graebbling and R. Muller, *J. Rheol.*, **34**, 193 (1990).
11. B. Brahimi, A. Ait-Kadi, A. Ajji, R. Jerome, and R. Fayt, *J. Rheol.*, **35**, 1069

- (1991).
12. W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992).
 13. D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
 14. M. Bousmina and R. Muller, *J. Rheol.*, **37**, 663 (1993).
 15. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
 16. H. N. Cheng, *Macromolecules*, **17**, 1950 (1984).
 17. M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, and T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).
 18. S. Wu, “ Polymer Interface and Adhesion ” , Marcel Dekker, New York (1982), chapter3, p126.
 19. Ref.18, p266.
 20. 福永謙二 , 前田修一 , 亀井衛一 , 高分子論文集 , **53**, 352 (1996).
 21. 西尾太一 , 鈴木靖郎 , 小島啓太郎 , 角五正弘 , 高分子論文集 , **47**, 331 (1990).
 22. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macrmolecules*, **16**, 589 (1983).
 23. B. Liang, J. L. White, J. E. Speruiell, and B. C. Goswani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2011 (1983).
 24. Ref.2, p234.
 25. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
 26. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polymer*, **29**, 1761 (1988).
 27. 升田利史郎 , 瀧川敏算 , 太田靖彦 , 日本化学纖維研究所講演会集 , **45**, 17 (1989).
 28. T. Okubo, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 165 (1987).
 29. 李 林 , 京都大学工学部 博士論文 , chapter4, p72.

第6章 エチレンプロピレンブロックコポリマー (EPBC) の組織構造と レオロジー特性

6.1 緒 言

EPBCにEPR等のゴムおよびタルク等の無機フィラーを溶融混練して調製されたPP系ブレンドは、その優れた力学的特性のために、自動車分野および家電分野において種々の用途に広く用いられている[1]。EPBCは、PPの剛性をそれほど低下させることなく、低温衝撃特性を改良するために開発された材料である[2,3]。EPBCは、PPの重合後、エチレンとプロピレンの混合モノマーを共重合させる多段重合によって製造される。そのため、その内部には不均一な組織構造が形成され、PP連続相中にポリエチレン成分を含んだEPRが分散相粒子として存在する[4-8]。

溶融混練により調製したPP/EPRブレンドの溶融状態における組織構造は、PP連続相中にEPR相が分散した単純な海島構造ではなく、PP連続相中にEPRの一部が溶解していること、しかもその溶解量はEPRのプロピレン含有量に依存して異なることが示されている[9]。さらに、固体状態のPP非晶中に溶解しているEPR量は、溶融状態のPP中に溶解しているそれとほぼ同じで、溶融状態のPP中にどれだけEPRが溶解していたかに依存して変わる[10]。このようにEPRの一部がPPに相溶化することに起因して、PP/EPRブレンドの溶融状態および固体状態におけるレオロジー特性は、第5章で扱ったような非相溶性2成分ブレンドのそれらとは当然のことながら異なる。

上述のように、EPBCはPP/EPRブレンドと同様の成分から構成されているので、そのレオロジー特性も構成成分の分子特性および組織構造により大きく影響されることが予想される。このようなEPBCの組織構造と溶融レオロジーとの関係の理解は、有用なPP系ブレンドの合理的な開発のみならず、その成形性を考える上にも必要とされるが、EPBCの溶融レオロジーに関する報告[11,12]すら、PPのそれら[3,13]に比べてかなり少ない。ましてEPBCの溶融レオロジーと分散相を形成するEPRの含有量やその分子特性との関係に関する報告においては、ほとんど皆無である。

本章では，工業的に製造されたEPBCの組織構造およびレオロジー特性におよぼすEPR分散相の含有量，分子量およびEPR中のプロピレン含有量の影響について検討する．

6.2 実 験

6.2.1 試 料

試料として工業的に製造された4種類のEPBCを用いた．上述のようにEPBCは，PPとEPRからなる混合物であるため，EPBC中のそれらを次の方法により分離した．EPBC5gを還流により500mlの沸騰した*p*-キシレンに均一に溶解した後，その溶液を室温まで徐冷してXI成分およびXS成分を得た．XI成分およびXS成分は，それぞれPPが主成分の結晶性成分およびEPRが主成分の非晶性成分である．

Table 6-1には，4種類のEPBCについて，MFR，XI成分の200℃におけるゼロせん断粘度，XS成分の重量分率，FT-IRスペクトル測定[11]から得たXS成分のプロピレン含有量およびUbbelohde粘度計を用いてデカリン中135℃で測定したXS成分の極限粘度をまとめて示した．

Table 6-1から明らかなように，EPBCのMFRと対応するXI成分のゼロせん断粘度

Table 6-1. Melt flow rates, zero-shear viscosities of xylene insoluble parts (XI) and weight fractions, propylene contents and intrinsic viscosities of xylene soluble parts (XS) for four EPBC samples.

sample	MFR ^{a)}	XI	XS		
		η_0^b /Pas	wt%	C ₃ /wt%	$[\eta]$ /dlg ⁻¹
EPBC-A	40	395	9.2	56.0	3.1
EPBC-B	48	275	9.6	75.3	6.9
EPBC-C	46	211	10.2	69.4	8.1
EPBC-D	38	257	13.7	77.4	7.7

^{a)}at 230°C. ^{b)}at 200 °C.

の間には相関はみられない．また，EPBC-Dを除く3試料のXS成分含有量は9～10 wt%とほぼ同一である．EPBC-Aを除く3試料のXS成分のプロピレン含有量は69～77wt%であり，EPBC-Aのそれと比べて多いことおよびこれら3試料のXS成分の極限粘度は，EPBC-Aのそれと比べて大きいことがわかる．

6.2.2 測 定

溶融状態のレオロジー測定のための厚さ1～1.5mm，直径27mmの円盤状試料は，熱プレスを用いてEPBCを200 で加圧溶融成形後，水冷して得た．一方，固体粘弾性測定用短冊形試験片は，熱プレスを用いてEPBCを200 で加圧溶融した後，溶融状態における組織構造をできるだけ保持するためにドライアイス・メタノールで急冷して得たフィルムから切り出した．

溶融状態におけるEPBCならびにそれらのXSおよびXI成分の G' および G'' を，直径25mm，コーン角0.1radのコーン・プレートを着したレオメトリックスファーマーイスト（株）製のダイナミックスペクトロメータRDS-IIを用いて測定した．測定角周波数範囲および温度は，それぞれ $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ および200 である．すべての測定値が印加したひずみ振幅に依存しない線形範囲にあることを確認した．

EPBCならびにそれらのXSおよびXI成分の E' および E'' の温度分散曲線をレオメトリックスファーマーイスト（株）製の固体粘弾性測定装置RSA-IIを用いて測定した．測定は-70 より開始し，測定に用いた角周波数および印加したひずみ振幅は，それぞれ 100 s^{-1} および0.05%である．なお，昇温速度は E'' にピークが現れる温度域では1 /min，それ以外の温度域では2 /minとした．

EPBCの組織構造の観察には， RuO_4 で染色[14]した厚さ約100nmの超薄切片を作成し，日本電子（株）製のTEM Model TEM-200CXを使用した．また，分散相粒子サイズおよびその分布は，TEM写真をピラス（株）製PIAS-II画像処理システムを用いて統計的処理を行い決定した．

6.3 結果と考察

6.3.1 EPBCの組織構造

EPBCの内部には，PP連続相中にEPR相が分散した不均一な組織構造が形成され

る[3]．その典型的な例として，EPBC-AおよびEPBC-BのTEM写真をそれぞれFig. 6-1(A)およびFig. 6-1(B)に示した．図中の白い連続相および黒い分散相がそれぞれPP相およびEPR相である．XS成分のプロピレン含有量が多いEPBC-BのEPR分散相粒子が，EPBC-Aのそれより小さいことがわかる．このようなTEM写真の画像解析から，EPBC中のEPR分散相粒子サイズとして式(5-1)で定義される r_v を評価した．Table 6-2 には4種類のEPBCの r_v を示した．各EPBCの r_v は，それらのXS成分含有量によらずXS成分のプロピレン含有量が増すほど小さくなることがわかる．

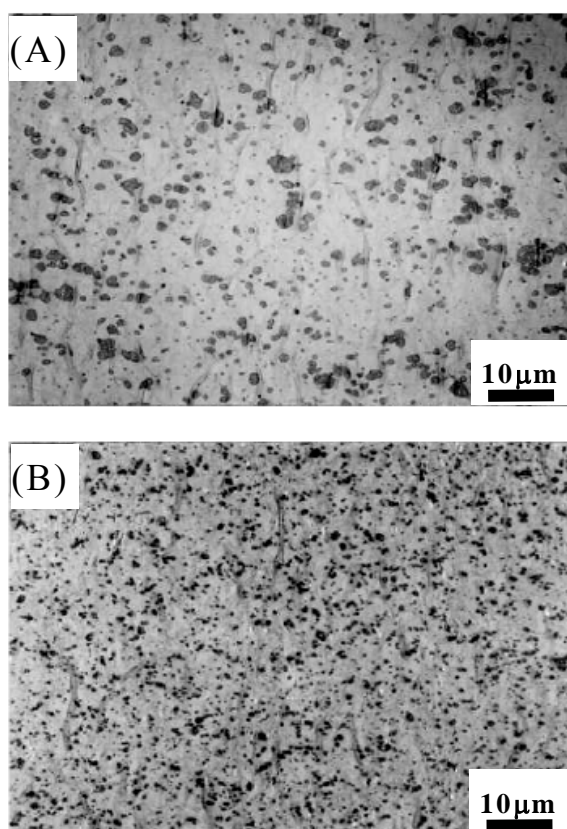


Fig. 6-1. Typical examples of heterogeneous structures for EPBC observed by TEM.

TEM microphotographs of (A) and (B) denote EPBC-A and EPBC-B, respectively. The magnification is 5000.

Table 6-2. Volume-average radii r_v of dispersed phases, glass transition temperature for PP and EPR phases and PP/EPR compositions of PP amorphous phases in the four EPBC samples.

sample	$r_v/\mu\text{m}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$			composition of PP phase in wt%
		PP phase	EPR phase	PP/EPR	
EPBC-A	1.37	13.6	-53.2	99.0/1.0	
EPBC-B	0.51	11.2	-33.5	94.2/5.8	
EPBC-C	0.65	10.0	-40.4	93.3/6.7	
EPBC-D	0.47	10.5	-32.5	92.8/7.2	

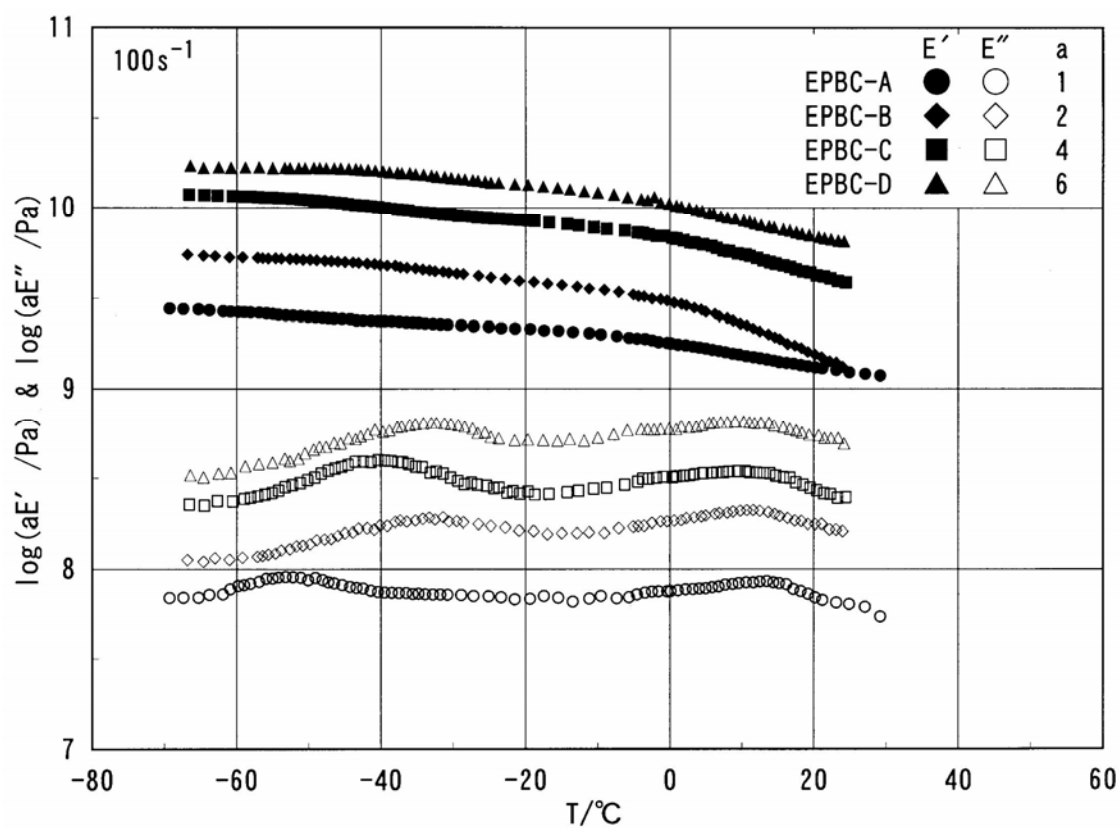


Fig. 6-2. Temperature dependence of E' and E'' for four EPBC samples at 100 s^{-1} .

6.3.2 EPBC固体の動的粘弾性とポリプロピレン（PP）相中のエチレンプロピレンゴム（EPR）濃度

Fig. 6-2に4種類のEPBCの E' および E'' の温度分散曲線を示す．この図では，図の煩雑さを避けるために4種類のEPBCの E' および E'' 曲線を縦軸にそって平行に移動してある．各EPBCの E' は温度の上昇とともに2段階に減少し，その E' の減少に対応して E'' 曲線には2つのピークが現れる．低温側および高温側における E' の減少および E'' のピークは，それぞれEPR相およびPP相のガラス転移に帰属される．このように， E' および E'' の温度分散曲線に2つの成分のガラス転移に由来する変化が現れることは，本章で用いたEPBCの組織構造が本質的に不均一であることを意味しており，Fig. 6-1のTEM観察結果と一致する．しかしながら，EPR相およびPP相のガラス転移に由来する E' の変化および E'' のピークの温度位置は4種類のEPBC試料間で異なることがわかる．

ポリマーのガラス転移は，ポリマー分子鎖セグメントの運動状態の変化であり，

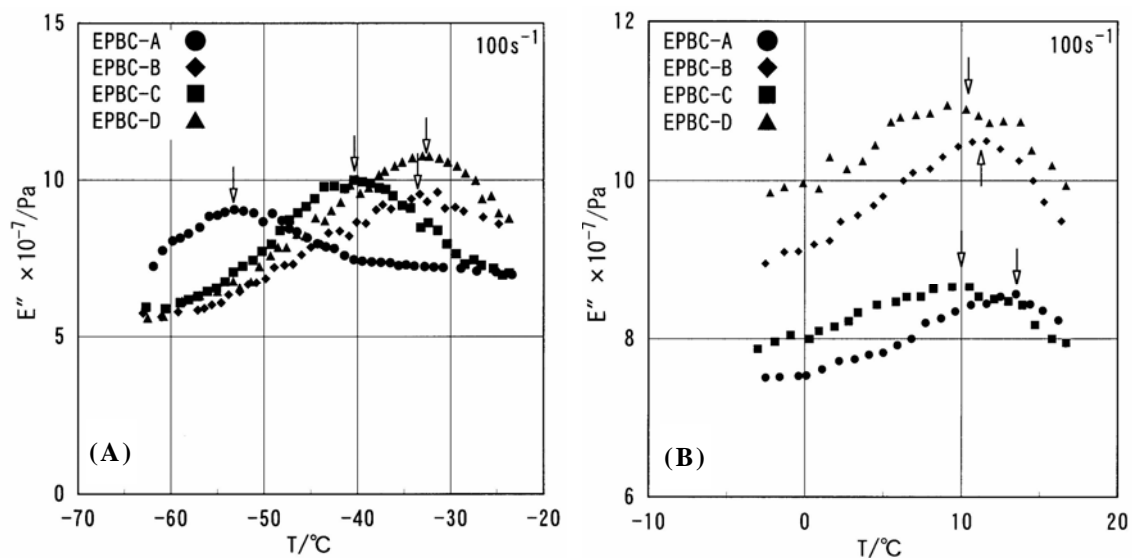


Fig. 6-3. Temperature dependence of E'' for four EPBC samples at 100 s^{-1} . (A) and (B) represent around the glass transition area of EPR and PP phases, respectively.

その運動状態はポリマー分子鎖の環境の違いを反映して敏感に変化することが知られている．Fig. 6-3(A)およびFig. 6-3(B)には，ガラス転移の変化を明確にするために，それぞれ各EPBCのEPR相およびPP相のガラス転移温度領域における E'' の温度分散曲線を拡大して示した．いずれの図中においても矢印は， E'' のピーク位置，つまり各相の T_g の位置を示す．Fig. 6-3(A)からEPR相の T_g は，XS成分のプロピレン含有量が多いほど高温側に移動することがわかる．Table 6-2に4種類のEPBCにおけるEPR相およびPP相の T_g をまとめて示す．なお，ここでは図示していないが，全てのEPBCのXI成分の T_g は14.5 であり，報告されているPPのそれに等しい[10]．また4種類のXS成分の T_g は，対応するEPBC中のEPR相のそれらと同じであった．

PP/EPRブレンドの T_g の変化には，PPとEPRとの間の界面相からの寄与はほとんどなく，PPに一部のEPRが溶解していることによるドメイン効果[15,16]のみが現れることが報告されている[10]．PP/EPRブレンドにおいて得られたこれらの結果がEPBCにも成立するとすれば，PP相の T_g に次式で表されるFoxの式[17]を適用して，PP相へのEPR溶解量，つまり，PP相におけるPP/EPRの組成を近似的に見積もることができる[10,18]．

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (6-1)$$

ただし， T_{gb} ， T_{gi} および w_i はそれぞれブレンド相の T_g （絶対温度）， i 成分ポリマーの T_g （絶対温度）および i 成分ポリマーの重量分率を表わす．このようにして求めた4種類のEPBCのPP相におけるPP/EPR組成もTable 6-2にあわせて示した．表から，EPBC-B，CおよびDのPP/EPR組成，すなわちPP非晶相におけるEPR濃度は5～7wt%であり，この量はEPBC-Aにおけるその5倍より大きいことがわかる．これらのことは，EPR成分のプロピレン含有量が60wt%より多くなるとPP非晶相へのEPR溶解量が急激に増加するという報告の結果とよく一致する[18]．

この結果および組織構造の観察から明らかなように，EPBCは，PP連続相中に

EPR相が分散した単純な海島構造ではなく、PP/EPRブレンド[10]と同様にEPR成分の一部がPP非晶相に溶解したPP連続相中にEPR成分が粒子状に分散した構造を有することがわかる。

6.3.3 EPBC溶融物のレオロジー特性

EPBCのように内部に不均一な組織構造を有する溶融物におけるレオロジーの特徴は、分散相粒子の存在に起因する第二平坦部が連続相を形成する成分ポリマーのからみ合い緩和よりも長時間領域に現れることにある[19-21]。

Fig. 6-4 ~ Fig. 6-7に、200 における4種類のEPBCの G' および G'' の角周波数依存性をそれらのXIおよびXS成分の G' および G'' とともに示す。それぞれの図において、EPBCおよびそのXI成分については、流動領域から長時間緩和成分の存在に由来する第二平坦部の一部の領域が、また、XS成分についてはゴム状平坦部から流動領域の初期部分が現れていると考えられる。EPBC-Aの G' および G'' 曲線の形状は、測定した角周波数範囲においてXI成分のそれらと似ており、その G' および G'' 曲線には明らかな第二平坦部は現れない。一方、他の3種類のEPBCの G' および G'' 曲線には、低周波数領域に明瞭な第二平坦部が現れることがわかる。

6.3.4 EPBC溶融物のレオロジー特性に現れる長時間緩和機構

6.3.4.1 エマルジョンモデルの予測との比較

Palierneは粘弾性エマルジョンの分散相と連続相間の相互作用および分散相粒子の変形に関する考察に基づき、連続相および分散相のレオロジー特性、分散相サイズとその分布、さらに連続相と分散相間の界面張力の関数としてエマルジョンモデルを提案した[22]。第5章で述べたように、エマルジョンモデルは種々の非相溶性ポリマーブレンドのレオロジー挙動を広い周波数範囲にわたって定量的によく表わす。EPBCに対してもエマルジョンモデルが適用できるか否かは興味深い問題である。このモデルでは G_b^* が式(5-2)で表される。エマルジョンモデルに関してGraeblingらは、分散相粒子サイズの平均値が同一であれば、分散相粒子サイズの分布は、式(5-2)による計算結果にほとんど影響しないこと[21]、さらには分散相粒子サイズとして r_v を用いるのが妥当であることを示している[9,21]。彼らの結

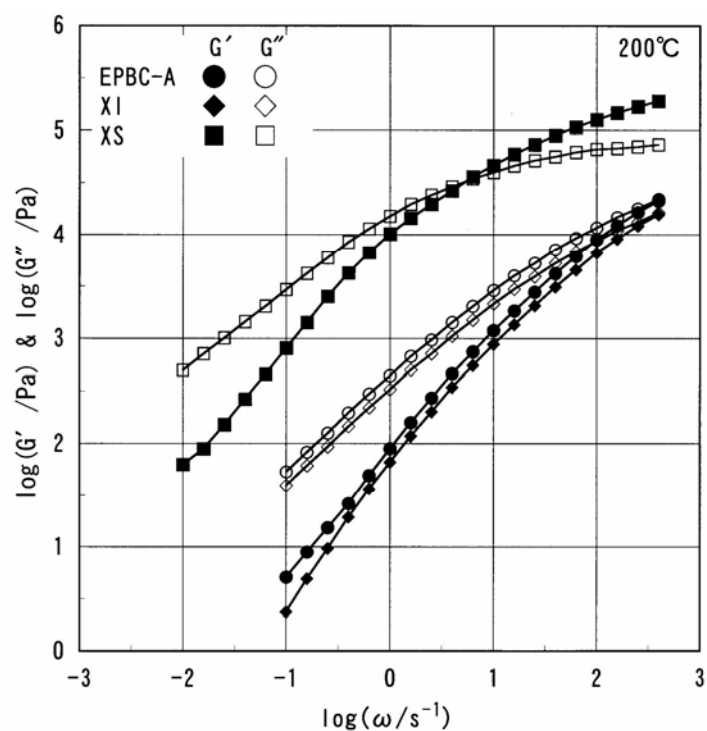


Fig. 6-4. Frequency dependence of G' and G'' for EPBC-A and its components (XI and XS) at 200°C.

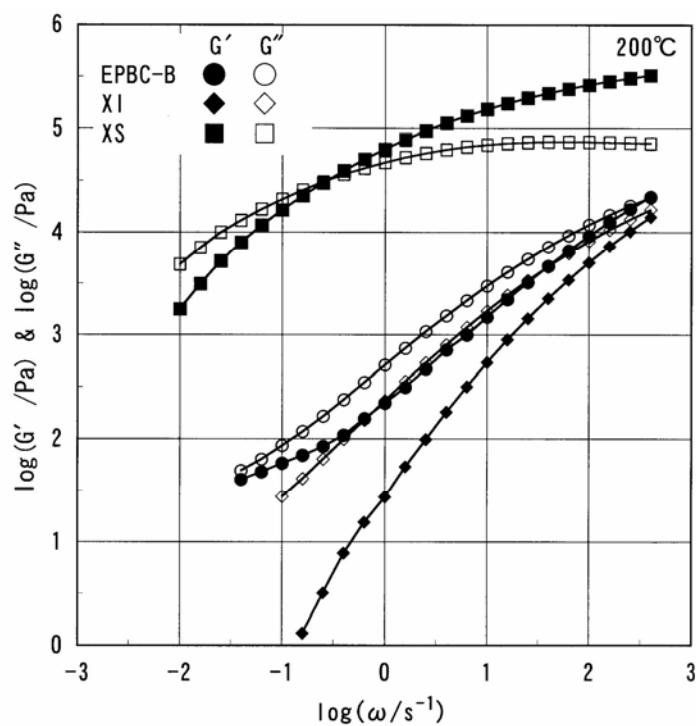


Fig. 6-5. Frequency dependence of G' and G'' for EPBC-B and its components (XI and XS) at 200°C.

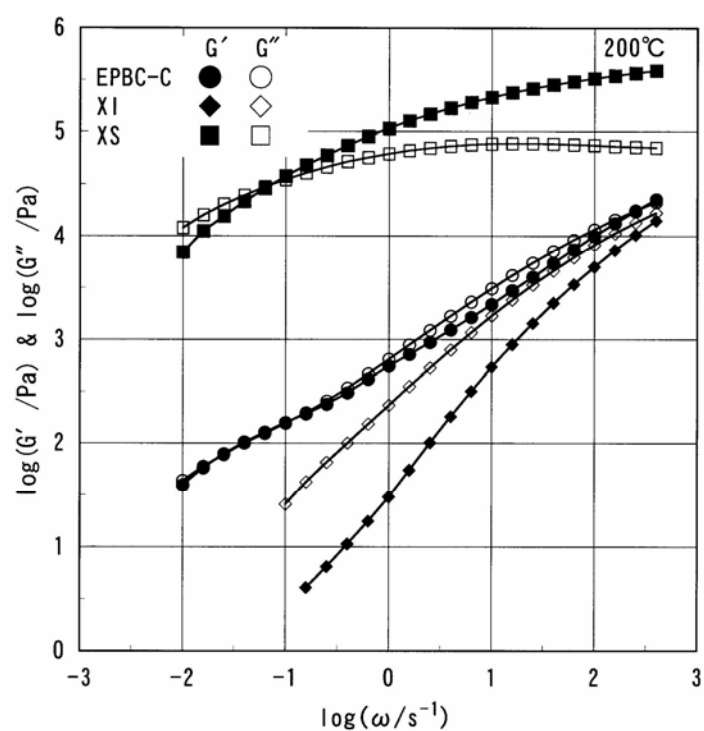


Fig. 6-6. Frequency dependence of G' and G'' for EPBC-C and its components (XI and XS) at 200°C.

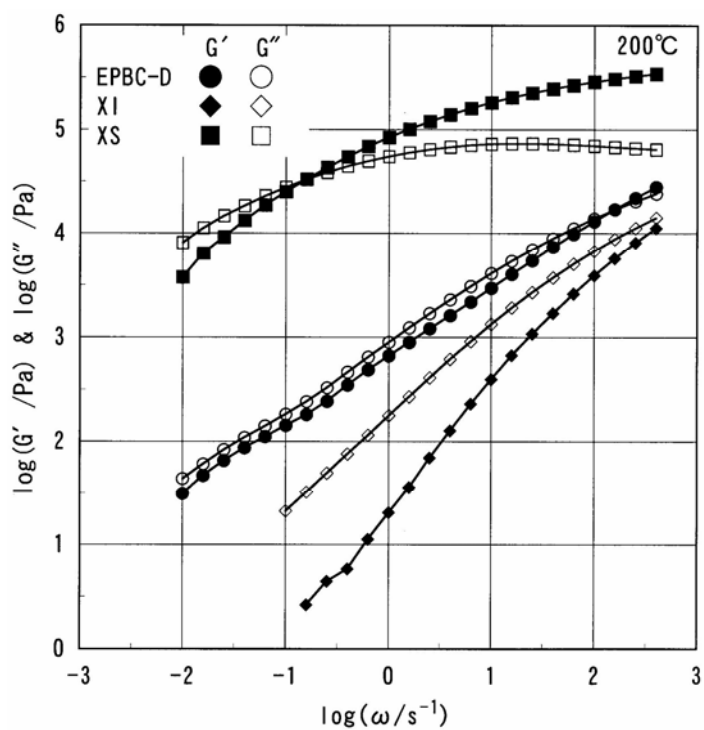


Fig. 6-7. Frequency dependence of G' and G'' for EPBC-D and its components (XI and XS) at 200°C.

果にしたがえば，式(5-2)において $\Sigma\phi_i$ および Σr_i をそれぞれ ϕ_d および r_v に置き換えることができる．

式(5-2)を用いて，各EPBCのXIおよびXS成分の G' および G'' ，成分ポリマー間の界面張力，分散相粒子サイズおよびその体積分率からEPBCの G' および G'' の角周波数依存性曲線が予想できる．予想のために，分散相体積分率にはXIとXS成分の200における密度が等しい[9]としてTable 6-1のXS成分含有量の値を，また，分散相粒子サイズにはTable 6-2の r_v の値を適用した．さらに，各試料におけるXIおよびXS成分間の界面張力は，各XS成分のプロピレン含有量が異なることからすべて異なると考えられる[9,23]．報告されているPPと3種類のEPR間の界面張力[9]から，各EPBCの200におけるそれらの間の界面張力は $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ の範囲であることが推測される．しかし，界面張力を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ の範囲で変えても予想の結果にはほとんど影響がなかったため，すべてのEPBCにおいて界面張力は $1 \times 10^{-4} \text{ N/m}$ とした．Fig. 6-8～Fig. 6-11には，200におけるEPBC-A～Dの G' およ

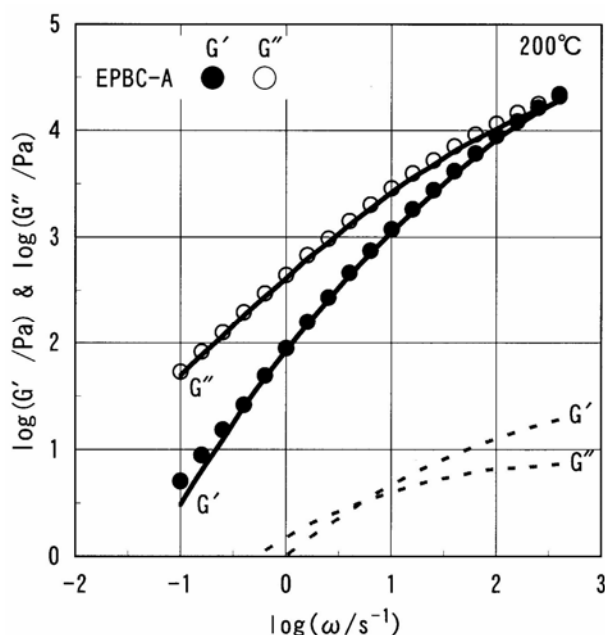


Fig. 6-8. Comparison of experimental values of G' and G'' with calculated ones for EPBC-A at 200°C. Solid and dashed lines represent predictions of the emulsion model for EPBC-A and of the blending rule for EPBC-A having PP matrix phase in which a part of EPR component dissolves, respectively.

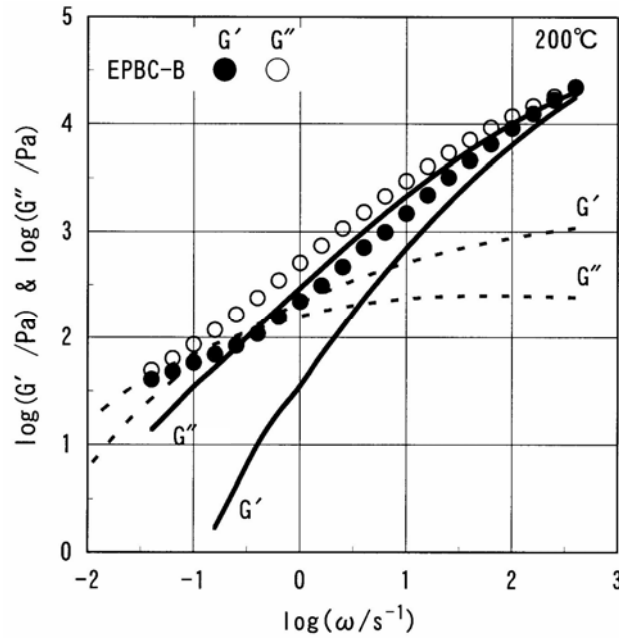


Fig. 6-9. Comparison of experimental values of G' and G'' with calculated ones for EPBC-B at 200°C. Solid and dashed lines represent predictions of the emulsion model for EPBC-B and of the blending rule for EPBC-B having PP matrix phase in which a part of EPR component dissolves, respectively.

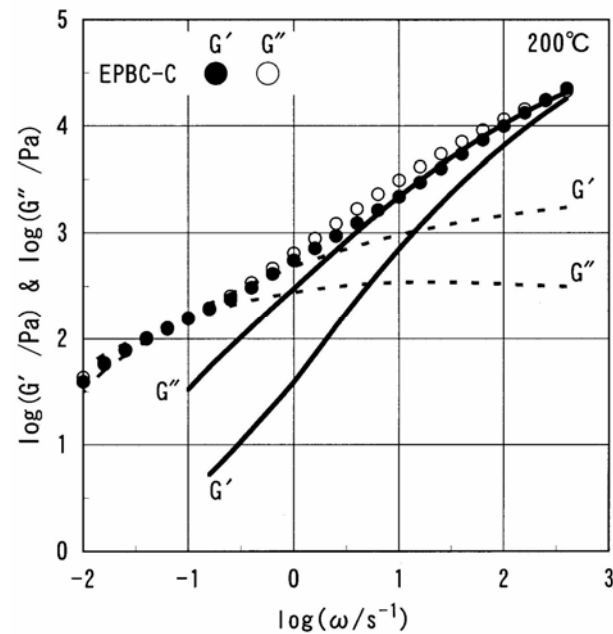


Fig. 6-10. Comparison of experimental values of G' and G'' with calculated ones for EPBC-C at 200°C. Solid and dashed lines represent predictions of the emulsion model for EPBC-C and of the blending rule for EPBC-C having PP matrix phase in which a part of EPR component dissolves, respectively.

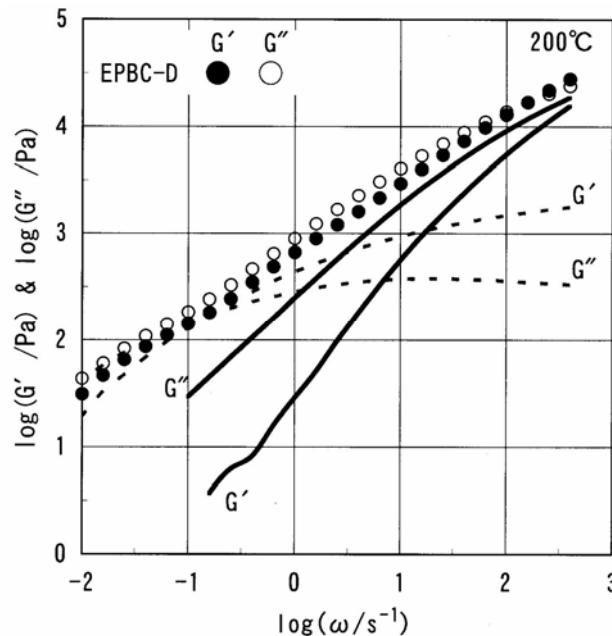


Fig. 6-11. Comparison of experimental values of G' and G'' with calculated ones for EPBC-D at 200°C. Solid and dashed lines represent predictions of the emulsion model for EPBC-D and of the blending rule for EPBC-D having PP matrix phase in which a part of EPR component dissolves, respectively.

び G'' の角周波数依存性曲線を式(5-2)の予想と比較して示した。図中の実線は式(5-2)の予想を、黒印および白抜き印はそれぞれ実測した G' および G'' を表わす。これらの図から、EPBC-Aでは実測値と式(5-2)の予想はほぼ一致するが、EPBC-B、CおよびDでは両者の一致がよくないことは明らかである。また、不一致の程度が、XS成分含有量が多いほど大きくなる傾向にあることがわかる。このように、第二平坦部が明瞭に現れた系において実験値とエマルジョンモデルからの予想とが大きく異なることは、それらの第二平坦部が分散相粒子の変形回復に起因して生じたものではないことを示唆する。また、第二平坦部が観察されなかったEPBC-Aにおいて実測値と式(5-2)の予想がほぼ一致した理由として、他の3種類の系と異なりその連続相成分および分散相成分がそれぞれそのXI成分およびXS成分そのものであることが考えられる。換言すれば、EPBC-B、CおよびDのXI成分およびXS成分は、EPBC中の連続相成分あるいは分散相成分を正しく反映していないことになる。

6.3.4.2 熱拡散による分散相粒子の平衡位置への復帰モデルの予測との比較

エマルジョンモデルとは異なり，種々のシリカ粒子分散系[24,25]，ブロック重合体ミセル系[26]，星型ポリマー系[27]および液体状高分子コロイド系[28]において，第二平坦部の出現が分散相粒子の平衡位置への熱拡散に起因するという報告がある．この場合，分散相粒子の熱拡散による平衡位置への復帰を特徴づける τ_p は式(5-8)で表される．本章におけるEPBC系の第二平坦部が分散相粒子の平衡位置への熱拡散に起因するの否かを確認するために，式(5-8)の τ_p の逆数と動的弾性率の角周波数依存性曲線に第二平坦部が現れるタイムスケールとを比較した． τ_p の算出には， η_{M0} および r としてそれぞれTable 6-1の各XI成分のゼロせん断粘度およびTable 6-2の各EPBCの r_v を用いた．また，拡散距離は，分散相粒子の半径～直径程度とした[24-26]．4種類のEPBCについて求めた $(\tau_p)^{-1}$ は $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{s}^{-1}$ となり，Fig. 6-8～Fig. 6-11の実験結果とはまったく異なる．このことから，本章のEPBCにおける第二平坦部は，分散相粒子の平衡位置への熱拡散に起因するものではないことがわかる．

6.3.4.3 EPR成分の一部がPP相に溶解している場合のレオロジー特性のブレンド則からの予測との比較

EPBCのレオロジー挙動に影響をおよぼす因子として，分散相粒子の存在から生じる上記因子の他にPP相へのEPR成分の溶解[9,10]が考えられる．もし，PP相へのEPRの溶解があるならば，連続相の弾性率および分散相体積分率は，まったく溶解が起こらない場合のそれらとは異なることが予想される．

PP/EPRブレンドに関して固体状態におけるPP非晶相中と熔融状態におけるPP相中に溶解したEPRの濃度の間には大きな差がないことが報告されている[9,10]．さらに，成分ポリマー間の分子量比あるいは最長緩和時間比がそれぞれ1.8あるいは7.8以下の場合，分散相成分であるEPRの一部がPPへ溶解した系における連続相の動的弾性率の周波数依存性曲線は，成分の動的弾性率の1次形式の混合則で表わすことが妥当であることも報告されている[9]．しかしながら，Fig. 6-4～Fig. 6-7中の各XIおよびXS成分の長時間領域の G'' 挙動から，本章で用いたEPBCにおける成分ポリマー間の最長緩和時間比は小さくても100以上であることが推測される．した

がって、これらの系の動的弾性率を1次形式の混合則で表わすことは妥当ではない。

Takatoriらは、完全相溶状態にあるPS/ポリビニルメチルエーテルブレンドのレオロジー特性を測定し、成分の分子量が著しく異なるブレンドの動的弾性率には、分子量の差が同程度の同種ポリマーブレンドと同様の2次形式の混合則[29-31]で表される2段のゴム状平坦部が現れることを報告している[32]。さらに、その結果に基づいて分子オーダーで混合する異種ポリマーの混合則の形は同種ポリマーのそれとほぼ同じであろうと推測している。彼らの結果にしたがえば、分子量の大きい成分の弾性率および体積分率をそれぞれ G_L および ϕ_L とすれば、異種ポリマー相溶性ブレンドにおける長時間領域の第二平坦部の弾性率は $\phi_L^2 G_L$ と表わされる。

Fig. 6-8 ~ Fig. 6-11に、4種類のEPBCのレオロジー挙動とそれらへのPP相中に溶解したEPRからの寄与の予測を比較して示す。溶解したEPRの寄与は、各系のXS成分の G' および G'' にTable 6-2に示したPP相における溶解したEPRの体積分率の2乗値を乗ずることにより得た。図中、点線は溶解したEPRからの寄与の予測を表わす。EPBC-Aでは、実測値と溶解したEPR成分からの寄与分とはまったく異なるが、EPBC-B、CおよびDでは、長時間領域において両者はかなりよく一致することがわかる。このことは、EPBC-B、CおよびDにおいて観察された第二平坦部は、PPへ溶解したEPR成分からの寄与であることを強く示唆する。さらに、PP相へ溶解した分子量の大きなEPR成分の寄与分は、同種ポリマーブレンドと同様の2次形式の混合則で表せることもわかる。また、EPBC-B、CおよびDでは、PP相へ溶解せずに分散相として存在するEPR成分が存在しており、それらも各EPBCのレオロジー挙動に影響を及ぼしているはずである。しかしながら、分散相粒子を考慮して計算した動的弾性率の角周波数依存性曲線の値および時間軸上の位置は、Fig. 6-8 ~ Fig. 6-11に示した点線とほとんど変わらないことがわかった。つまり、これはEPR分散粒子からの動的弾性率への寄与が極めて小さく、PP相に溶解したEPR成分の量がある程度以上あって、その分子量がPP連続相のそれよりもかなり大きい場合には、溶解したEPRからの寄与に隠されてしまうことを意味する。このことから、EPBC-Aにおいて明瞭な第二平坦部が現れずに、そのレオロジー挙動がエマルジョンモデルからの予想とよく一致したのは、そのEPR成分のPP相への溶解量

が少ないことおよびその分子量があまり大きくないことに起因すると考えられる。

6.4 結 言

本章では、4種類のEPBCの溶融状態および固体状態のレオロジー特性を測定し、EPBCの組織構造およびレオロジー特性におよぼすEPRの含有量、分子量およびEPR中のプロピレン含有量の影響について検討し、以下のことを明らかにした。

- (1) プロピレン含有量が69～77wt%のEPRを含有するEPBCのPP非晶相中に溶解したEPR濃度は5～7wt%である。
- (2) 極限粘度が6.9dl/g以上でかつ、プロピレン含有量が69wt%以上のEPRを含有するEPBC溶融物の動的弾性率の周波数依存性曲線には明瞭な第二平坦部が現れる。
- (3) このようなEPBC溶融物の動的弾性率に現れる第二平坦部は、分散相粒子の変形の回復あるいはそれらの熱拡散による平衡位置への復帰モデルでは説明できない。
- (4) このようなEPBC溶融物の動的弾性率の第二平坦部は、PP相への分子量の大きなEPR成分の部分溶解に起因する。
- (5) PP相へ溶解した分子量の大きなEPR成分からのレオロジー特性への寄与分は、同種ポリマーブレンドと同様の2次形式の混合則で表わすことができる。

6.5 参考文献

1. J. Jansz, “Polypropylene: An A-Z reference”, Karger-Kocsis J. ed., (1999), Kluwer Academic, London, p641.
2. 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**, 27 (1993).
3. L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, “Polypropylene: Structure, Blends and Composites”, Karger-Kocsis J. ed., (1995), Chapman & Hall, London, p50.
4. H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, *Polymer*, **27**, 1497 (1986).
5. F. M. Mirabella, *Polymer*, **34**, 1729 (1993).
6. R. Mulhaupt, “Polypropylene: An A-Z reference”, Karger-Kocsis J. ed., (1999),

- Kluwer Academic, London, p896.
7. C. Hongjun, L. Xiaolie, M. Dezhu, W. Jianmin, and T. Hongsheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 93 (1999).
 8. C. Hongjun, L. Xiaolie, C. Xiangxu, M. Dezhu, W. Jianmin, and T. Hongsheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 103 (1999).
 9. 野村孝夫, 西尾武純, 前田修一, 亀井衛一, 日本レオロジー学会誌, **22**, 155 (1994).
 10. 野村孝夫, 西尾武純, 前田修一, 亀井衛一, 日本レオロジー学会誌, **22**, 165 (1994).
 11. 藤山光美, 脇野哲夫, 鍵山安弘, 日本レオロジー学会誌, **19**, 76 (1991).
 12. 城本征治, 小山清人, 高分子論文集, **60**, 499 (2003).
 13. 藤山光美, 河村好正, 朝枝英太郎, 日本レオロジー学会誌, **17**, 48 (1989).
 14. J. S. Trent and J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
 15. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, K. Tachi, and H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 648 (1983).
 16. C. D. Han, D. M. Baek, J. Kim, K. Kimishima, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **25**, 3052 (1992).
 17. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
 18. 川端健嗣, 亀井衛一, 日本レオロジー学会誌, **25**, 221 (1997).
 19. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich (1989), chapter 3; 西敏夫訳, "ポリマーアロイとブレンド", 東京化学同人, p157 (1991).
 20. 升田利史郎, 高橋雅興, 高分子, **42**, 734 (1993).
 21. D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
 22. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
 23. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York (1982), p266.
 24. T. Shikata and D. S. Pearson, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
 25. H. Watanabe, M. Yao, A. Yamagishi, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, and Y.

- Morishima, *Rheol. Acta*, **36**, 433 (1996).
26. T. Sato, H. Watanabe, K. Osaki, and M. Yao, *Macromolecules*, **29**, 3881 (1996).
27. T. Yamamoto, Y. Ohta, T. Takigawa, and T. Masuda, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 129 (2002).
28. T. Okubo, *J. Colloid Interface Sci.*, **17**, 165 (1987).
29. D. C. Bougue, T. Masuda, Y. Einaga, and S. Onogi, *Polym. J.*, **1**, 563 (1970).
30. T. Masuda, M. Takahashi, and S. Onogi, *Appl. Polym. Sympo.*, **20**, 49 (1973).
31. W. W. Grassley, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5143 (1971).
32. 高取永一 , 柴崎誠一 , 尾崎邦宏 , 倉田道夫 , 日本レオロジー学会誌, **16**, 171 (1988).

第7章 EPBC/EPRブレンドの組織構造とレオロジー特性

7.1 緒 言

第6章ではPP系ブレンドのベースポリマーとして用いられるEPBCの組織構造とレオロジー特性について検討した。本章ではEPBCとEPRから熔融混練により調製したEPBC/EPRブレンドの組織構造とレオロジー特性について考察する。

自動車のバンパーやインストルメントパネルなどの大型部品に用いられることが多いPP系ブレンドはその優れた特性から自動車分野および家電分野において種々の用途に広く利用されている[1-3]。PP系ブレンドは、内部にEPRが分散相を形成した不均一な組織構造が形成されており、その高次構造や力学的性質に関する研究[4-9]だけでなく、成形加工性と密接に関係する熔融状態におけるレオロジー特性[10-12]ならびに成形品外観特性[13,14]に関する研究も広く行われている。PP/EPRブレンドやEPBCの組織構造は、PPが連続相でEPRが分散相を形成した単純な海島構造ではなく、PP連続相中にEPRの一部が溶解していること、しかもその溶解量はEPRのプロピレン含有量およびブレンド組成に依存して異なる[10]。

本章では、PP/EPRブレンドと同様の成分から構成されるEPBC/EPRブレンドの組織構造や熔融状態における動的粘弾性、定常流動特性および定常流動停止後の応力緩和挙動といったレオロジー特性におよぼすEPRの分子特性およびブレンド組成の影響について検討する。

7.2 実 験

7.2.1 試 料

本章では、成分ポリマーとして1種類のEPBCと2種類のEPR (EPR1, EPR2) を用いた。EPBCのMFRは49.0である。第6章と同様の手法により分離したそのXS成分の重量分率、プロピレン含有量および極限粘度はそれぞれ10.5wt%, 71.0wt%および8.1dl/gであった。なお、XS成分のプロピレン含有量および極限粘度は、それぞれFujiyamaらと同様のFT-IRスペクトル測定[15]およびUbbelohde粘度計を用いたデカリン中、135℃での粘度測定により求めた。また、XI成分の200℃におけるゼ

ロせん断粘度は550Pasであった．

一方，EPR1およびEPR2のプロピレン含有量はそれぞれ25.1および26.3wt%であり，それらのMFRはそれぞれ0.8および5.4であった．なお，2種類のEPRのプロピレン含有量は ^{13}C NMR測定より評価した[16]．これらの値から，分子量はEPR1の方が大きいこと，および両者のプロピレン含有量は，ほぼ同じであることがわかる．

7.2.2 ブレンドの調製

EPBC/EPRブレンドは，（株）東洋精機製作所製のR-40型ローターを装着したブラベンダー型2軸混練機を用いて調製した．混練温度，混練時間および混練時のローター回転速度は，それぞれ200℃，5minおよび90rpmである．ローター回転速度が90rpmの場合，第2章で記述したようにブレンドが混練機中で受ける $\dot{\gamma}_{\text{av}}$ は 220s^{-1} となる．

熔融混練前に水分の影響を取り除くため，EPBCは80℃で，EPR1およびEPR2は50℃で24hr，減圧下で乾燥した．ブレンドは，各EPRについてEPBC/EPRの重量組成比90/10～50/50の範囲で5種類調製した．あらかじめペレットの状態でまぜ合わせた成分ポリマーを，予熱した混練機のチャンバーに投入し熔融混練した．なお，各成分ポリマーにもブレンドと同様の熱および混練履歴を付与するために，ブレンドと同様の条件で熔融混練した．

このようにして調製したブレンドを RuO_4 で染色[17]し，その試料から厚さ約100nmの超薄切片を切り出してTEM観察に供した．また，熔融状態のレオロジー測定のための厚さ0.5～1mm，直径27mmの円盤状試料は，熱プレスを用いて200℃で加圧熔融成形後，水冷して得た．なお，それら試料は測定に供するまで乾燥用デシケーター中で保存した．

7.2.3 測定

200℃における成分ポリマーおよびEPBC/EPRブレンドの G' および G'' の角周波数依存性および定常流動停止後の応力緩和の測定には，直径25mm，コーン角0.1radのコーン・プレート装着したレオメトリックスファーフーイースト（株）製のダイナミックスペクトロメータRDS-IIを用いた． G' および G'' は $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ の角周波数範囲で測定した．これらすべての測定を，印加したひずみ振幅に測定値が依

存しない線形範囲で行ったことを確認した．また，ブレンドにせん断速度 1s^{-1} で 180s の定常流動を加えた後，流動を停止し応力緩和を測定した．なお，180s の定常流動中にすべてのブレンドのせん断応力は定常値に達した．

EPBC および EPBC/EPR ブレンドの組織構造の観察には，日本電子（株）製の TEM Model TEM-200CX を使用した．分散相粒子サイズは，ピラス（株）社製 PIAS-II 画像処理システムを用いて TEM 写真の画像解析から評価した．

7.3 結果と考察

7.3.1 EPBC および EPBC/EPR ブレンドの組織構造

EPBC の内部構造として，PP 連続相中にポリエチレン成分を含んだ EPR 分散相粒子が存在する不均一な組織構造が知られている [18]．Fig. 7-1(A) に EPBC の TEM 写

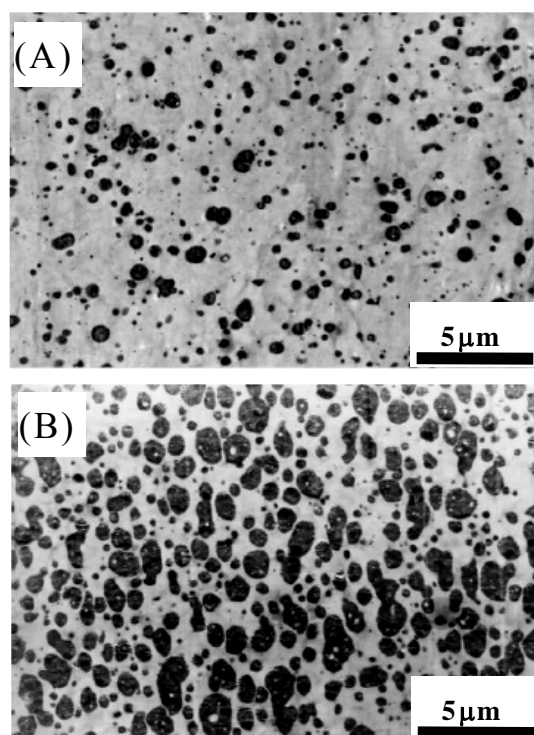


Fig. 7-1. Typical examples of heterogeneous structures for EPBC and EPBC/EPR blend observed by TEM. TEM microphotographs of (A) and (B) denote EPBC and EPBC/EPR₂=60/40 blend, respectively. The magnification is 9000.

真を示す．また，Fig. 7-1(B)にはEPBC/EPRブレンドの典型的な例として，EPBC/EPR2=60/40ブレンドのTEM写真を示した．図中の白い連続相および黒い分散相がそれぞれPP相およびEPR相である．これらの図から，EPBCにEPRをブレンドすることによって，系中のEPR分散相粒子の大きさが大きくなることがわかる．本章では，TEM写真の画像解析から評価したEPR分散相粒子サイズを，式(5-1)で定義される r_v で表わす．EPBCおよび2種類のEPBC/EPRブレンド系の r_v をTable 7-1に示す．表から，両ブレンド系においてEPR組成が増えるにつれて，EPR分散相粒子サイズが大きくなることがわかる．EPBC/EPRブレンドにおいて，熔融混練の初期には，そのEPRの大部分が，まずEPBC中のXS成分が形成する分散相に選択的に溶け込むことが予想される．これが正しければ，EPBC中に元から存在していたEPRとあとで添加したEPRは，一体化して区別できなくなるので，その分散粒子半径は，第2章で記述したように界面張力の1乗， ϕ_d の2/3乗および混練時

Table 7-1. Volume-average radii r_v of dispersed phases for EPBC, EPBC/EPR1 and EPBC/EPR2 blends.

sample	$r_v/\mu\text{m}$
EPBC	0.69
EPBC/EPR1=90/10	0.94
80/20	1.30
70/30	1.59
60/40	1.90
50/50	2.16
EPBC/EPR2=90/10	0.99
80/20	1.34
70/30	1.63
60/40	1.93
50/50	2.43

の σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例して変化することが予想される．また，ブレンドの成分として用いた2種類のEPR中のプロピレン含有量には差がないので，これらとPPとの間の界面張力はほぼ同じと考えられる．したがって，混練時の σ_{av} がほぼ同じであれば，ブレンド組成が同じ両ブレンド系中の分散粒子半径 r の大きさは，同じになるものと考えられ，それは，式(7-1)で表される．

$$r = \left(\frac{\phi_b}{\phi_0} \right)^{2/3} r_0 \quad (7-1)$$

ただし，式(7-1)の r_0 ， ϕ_0 および ϕ_b は，それぞれEPBC中の分散粒子半径，EPBC中のEPRの体積分率およびブレンド中のEPRの体積分率を表わす．

Table 7-1から明らかなように，同一ブレンド組成における2種類のEPBC/EPRブレンド系の分散相粒子サイズはほぼ同一であるとみなすことができる．また，EPRがPPに溶解しないとして式(7-1)から求めた各ブレンド組成90/10，80/20，70/30，60/40および50/50における分散粒子の半径は，それぞれ1.04，1.34，1.61，1.86および2.09 μm となり，Table 7-1の r_v の値とよく一致する．

PP/EPRブレンドにおいてPP相へのEPR溶解量はEPRのプロピレン含有量と添加量に依存することが報告されている[4,10]．それらの報告にしたがえば，本章で用いたプロピレン含有量が26wt%のEPRの場合，そのブレンド量が10wt%以下，20～30wt%および40wt%以上におけるPP相のEPR濃度はそれぞれほぼ0%，1～2%および4%程度となる．しかし，EPBC/EPRブレンドにおいては添加したEPRは元々存在していた分散相に選択的に溶け込むことおよびEPBC中に溶解していたEPRも添加したEPRを取り込むためにPP相から分離することが考えられるため，PP相へのEPR溶解量はPP/EPRブレンドのそれと比べて少なくなるものと予想される．しかし，このようなEPBC/EPRブレンドの組織構造形成機構を正確に理解するためには，より詳細な構造解析を含めた更なる検討が必要である．

7.3.2 EPBC/EPRブレンド熔融物の動的粘弾性

本章で用いた2種類のEPBC/EPRブレンド系中の分散相粒子サイズはほぼ同一で

あるが，EPRの分子量が異なる．このように分散相サイズがほぼ同一で，しかもそれらのレオロジー特性が異なるブレンドのレオロジー的特徴を明らかにし，それらを比較することは極めて興味深い．内部に不均一な組織構造を有する高分子溶液のレオロジーの一般的な特徴は，動的弾性率の角周波数依存性曲線に分散相粒子の存在に起因する第二平坦部が現れ，そのタイムスケールが，連続相を形成する成分ポリマーのからみ合い緩和のそれよりも長いことにある[19-21]．

一般に，系中に分散相を含む高分子溶液の第二平坦部は，分散相粒子の変形の回復[21,22]あるいは熱拡散による平衡位置への復帰[23-27]に起因することが報告されている．しかし，第6章において示したようにEPBC中のXS成分の分子量およびプロピレン含有量が高い場合，その第二平坦部は分散相粒子の変形回復や熱拡散ではなく，連続相であるPP相へ溶解したXS成分のレオロジー挙動に起因して現れる．なお，本章で用いたEPBCのXS成分のプロピレン含有量は71.0wt%であり，PP相への溶解量は第6章の結果から6wt%程度であると推測される．

Fig. 7-2 ~ Fig. 7-5に，200 におけるEPBC/EPR1およびEPBC/EPR2ブレンドの G' および G'' の角周波数依存性を各成分ポリマーのそれらと比較して示す．おのこの図には，流動領域から長時間緩和成分の存在に起因する第二平坦部の一部までが現れている．特に，Fig. 7-4に示したEPBC/EPR2=70/30，60/40および50/50ブレンドの G' の値は，低周波数領域で両成分ポリマーのそれらより大きく，第二平坦部が明瞭に観察される．一方，ブレンド組成90/10および80/20のブレンドの G' および G'' の値は，全周波数領域において，また，ブレンド組成70/30のブレンドにおいては一部の周波数領域において成分EPBCのそれらよりも小さいことがわかる．これらのことは，熔融混練によりブレンドを調製した場合，混練時の熱およびせん断によって成分ポリマーの分子量および分子量分布が変化すること，ならびにその変化の程度がブレンド組成によって異なることによるものと考えられる[10]．また，分子量の低下等はブレンド調製時のみではなく，成分ポリマーだけを熔融混練することによっても生じる．その一例として，Fig. 7-6にEPBCの熔融混練前後による G' および G'' 曲線を比較して示した．図から，EPBCの熔融混練前後における G' および G'' 曲線の違いは，高周波数領域では観察されないが，低周波数領

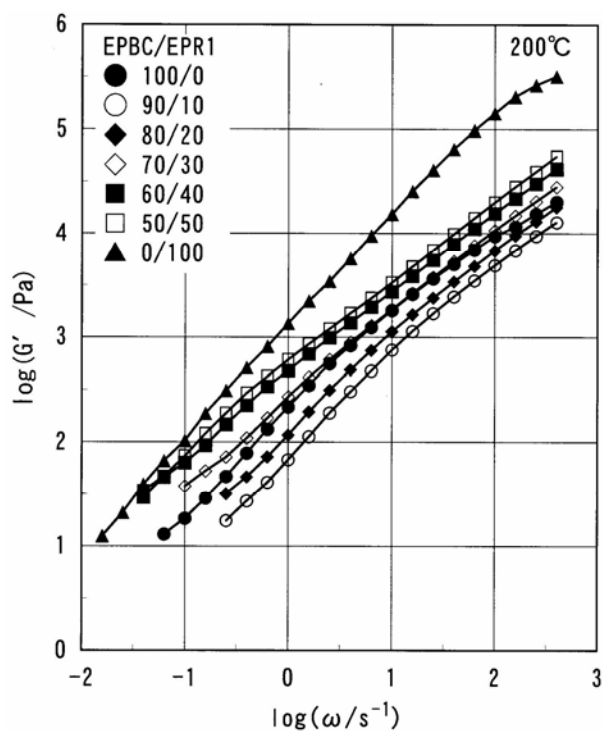


Fig. 7-2. Frequency dependence of G' for five EPBC/EPR1 blends of different content and their components at 200°C.

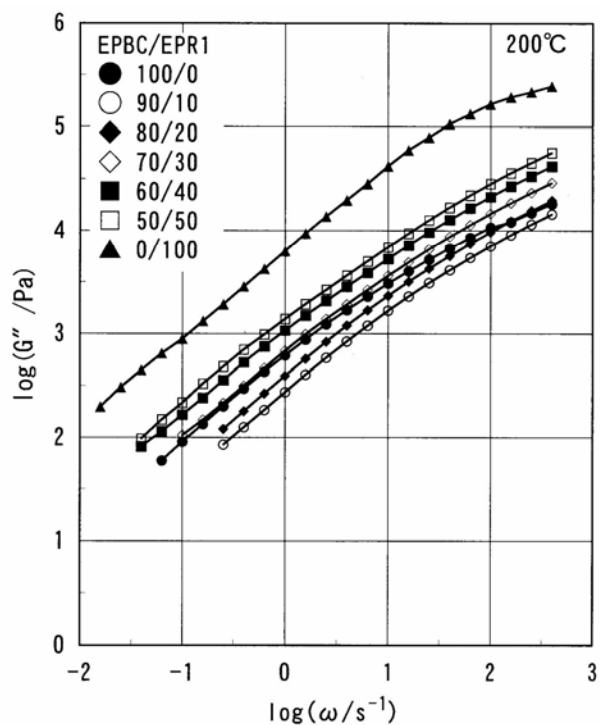


Fig. 7-3. Frequency dependence of G'' for five EPBC/EPR1 blends of different content and their components at 200 °C.

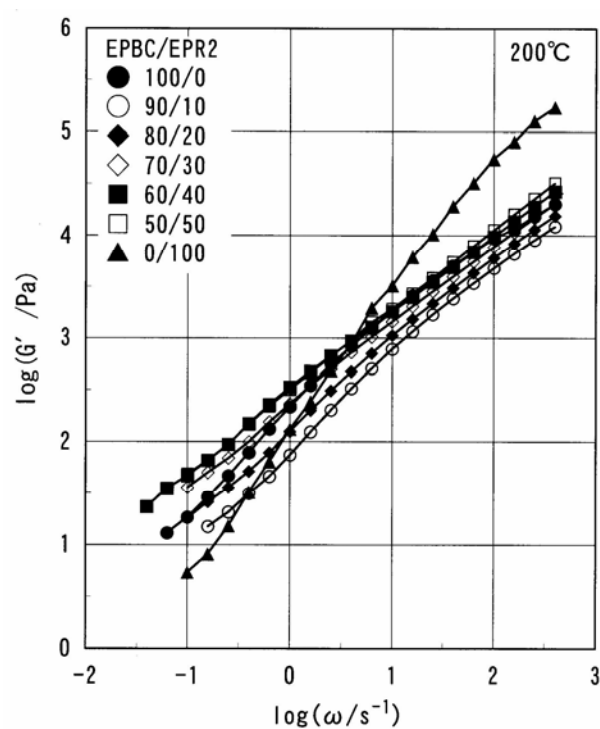


Fig. 7-4. Frequency dependence of G' for five EPBC/EPR2 blends of different content and their components at 200 °C.

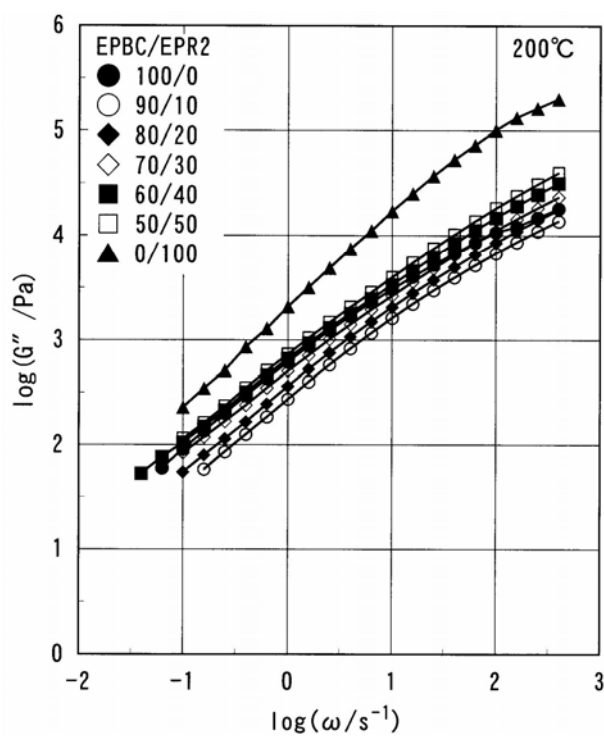


Fig. 7-5. Frequency dependence of G'' for five EPBC/EPR2 blends of different content and their components at 200 °C.

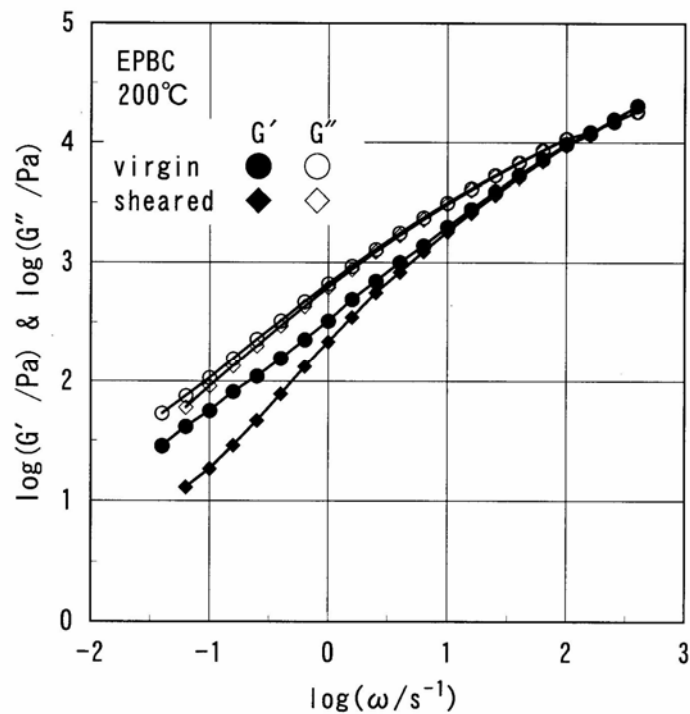


Fig. 7-6. Comparison of frequency dependences of G' and G'' for virgin EPBC (before melt-blending) with those for sheared (after melt-blending) EPBC at 200 °C.

域では熔融混練後のそれらの値が明らかに低いことがわかる．この低下原因として，XS成分の分子量の低下あるいはPP相への溶解量の減少が考えられる．PP相への溶解量の減少はXS成分のプロピレン含有量が減少したことを意味する[28]が，熔融混練によりその化学組成が変化することは考え難い．したがって，低周波数領域におけるEPBCのレオロジー挙動の変化は熔融混練によるXS成分の分子量低下に起因すると考えるのが妥当である．一方，熔融混練前後において高周波数領域における G' および G'' の値に明らかな差異が見られなかったことから，連続相を形成しているPPの分子量はほとんど低下していないものと考えられる．また，熔融混練前のEPBCとEPBC/EPR2=70/30，60/40および50/50ブレンドの低周波数領域における G' および G'' との比較から，3種類のブレンドの G' および G'' の値が熔融混練前のEPBCのそれらよりも低いことがわかった．

EPBC/EPRブレンドの第二平坦部が分散相粒子の熱拡散による平衡位置への復帰に起因する場合，それらの τ_p は式(5-8)で表わされる[23-27]．本章における

EPBC/EPRブレンドの第二平坦部出現が分散相粒子の熱拡散過程に起因するかどうか確認するために、式(5-8)から τ_p を求め、その逆数と第二平坦部を特徴づける実験のタイムスケールとを比較した。 τ_p の算出に必要な η_{M0} としてEPBCのゼロせん断粘度1300Pasを、 r としてTable 7-1に示した r_v を用いた。ここで、式(5-8)中の L は分散相粒子の半径～直径程度とした[23-25]。本章で用いた2種類のEPBC/EPRブレンドにおける $(\tau_p)^{-1}$ は $10^{-6} \sim 10^{-8} s^{-1}$ となり、Fig. 7-2～Fig. 7-5の実験結果とはまったく異なる。このことから、本章のEPBC/EPRブレンドにおいて観察される第二平坦部は分散相粒子の熱拡散による平衡位置への復帰に起因するものではないことがわかる。

一方、EPBC/EPRブレンドの第二平坦部が系中の分散相粒子の変形回復に起因する場合、エマルジョンモデルによれば G_d および τ_d はそれぞれ式(5-5)および式(5-6)で表わされる[21,22]。式(5-5)および式(5-6)を用いて、各EPBC/EPRブレンドの分散相粒子の変形回復機構に起因した第二平坦部の G_d および τ_d が計算できる。計算に用いた分散相体積分率は系中のPPとEPR成分の200 における密度が等しい[10]としてEPBCのXS成分量とブレンド組成から求めた。ただし、用いたEPBC中の連続相における組成比を上述したようにPP/EPR=94/6とし、ブレンドしたEPRのPP相への溶解はないとした。 r および η_{M0} は、どちらも上述した熱拡散の特性緩和時間の算出に用いた値を使用した。また、界面張力はPPと3種類のEPR間の界面張力[10]を参考にして両ブレンド系とも $5 \times 10^{-4} N/m$ とした。さらに、分散相の粘度として、EPBCのXS成分とブレンドしたEPRの混合物の粘度を用いる必要があるが、XS量に対してブレンドしたEPR量が多いため、ここではブレンドしたEPRの粘度を用いた。EPR1およびEPR2のゼロせん断粘度は、それぞれ12500および2280Pasである。EPBC/EPR1ブレンドにおいて、それらの G_d および特性周波数 $(\tau_d)^{-1}$ はそれぞれ4～14Paおよび $0.04 \sim 0.02 s^{-1}$ であり、EPR1量の増加につれて G_d は増加し、 $(\tau_d)^{-1}$ は減少する。一方、PP/EPR2ブレンドの G_d および $(\tau_d)^{-1}$ はそれぞれ37～66Paおよび $0.12 \sim 0.04 s^{-1}$ であり、EPR2組成に対するそれらの値の変化はEPBC/EPR1ブレンドと同様の傾向であった。これらの計算結果は、Fig. 7-2～Fig. 7-5に示した実験結果を比較的良好に表わしていると考えられる。

これらの結果から，本章で用いたEPBC/EPRブレンドにおいて観察される第二平坦部は，EPBC中のXS成分が溶解したPP連続相に存在するEPR分散相粒子の変形回復挙動に起因して発現するものと考えられる．しかしながら，本章で行った計算には多くの仮定を含んでいるため，正確な結論を得るためにはブレンドから成分ポリマーを抽出し，それらのレオロジー特性を把握することやPP相へのEPR溶解量などを定量化する必要があると考えられる．

7.3.3 EPBC/EPRブレンド溶融物の定常流動挙動

近年，流動場における複雑液体のレオロジー研究，特に分散相粒子の変形およびその変形と系のレオロジー特性に関する研究が盛んに行われている[29–31]．これらの研究は学問的な興味だけではなく，工業的にもポリマーブレンドの構造制御ならびに成形加工特性制御の観点からも注目される．

Fig. 7-7およびFig. 7-8に，それぞれ200 におけるEPBC/EPR1およびEPBC/EPR2ブレンドの定常流動開始から停止後のせん断応力の時間依存性を示した．ブレンドのせん断応力は流動開始から急激に増加し，各ブレンドに応じたオーバーシュートが現れた後，緩やかに減少し始める．最大せん断応力値を示す時間は，ブレンド系およびブレンド組成に関係なく流動開始後約1.1sである．また，ブレンド組成が20wt%以下のブレンドにおいてそれらのせん断応力は，オーバーシュート後徐々に減少して，やがて各ブレンドに応じた定常値を示す．一方，ブレンド組成が30wt%以上のブレンドにおいては，それらのせん断応力は，オーバーシュート後徐々に減少して，ある時間においてアンダーシュートが現れた後，各ブレンドに応じた定常値に向かって増加する．最小せん断応力値を示す時間はブレンド系ならびにブレンド組成によって異なる．EPBC/EPR1 = 70/30，60/40および50/50ブレンドにおけるそれらの時間は，それぞれ22.8，41.2および60.4sであり，EPBC/EPR2 = 70/30，60/40および50/50ブレンドにおいては，それぞれ22.7，29.8および35.5sである．種々の流動場にある複雑液体中の分散相粒子の変形およびその変形とブレンドのレオロジー特性に関する研究においても，本章における観測結果と同様のせん断応力のアンダーシュート挙動が報告されている．それら報告によれば，不均一液体のせん断応力は，系中に存在する分散相粒子の分裂あるいは

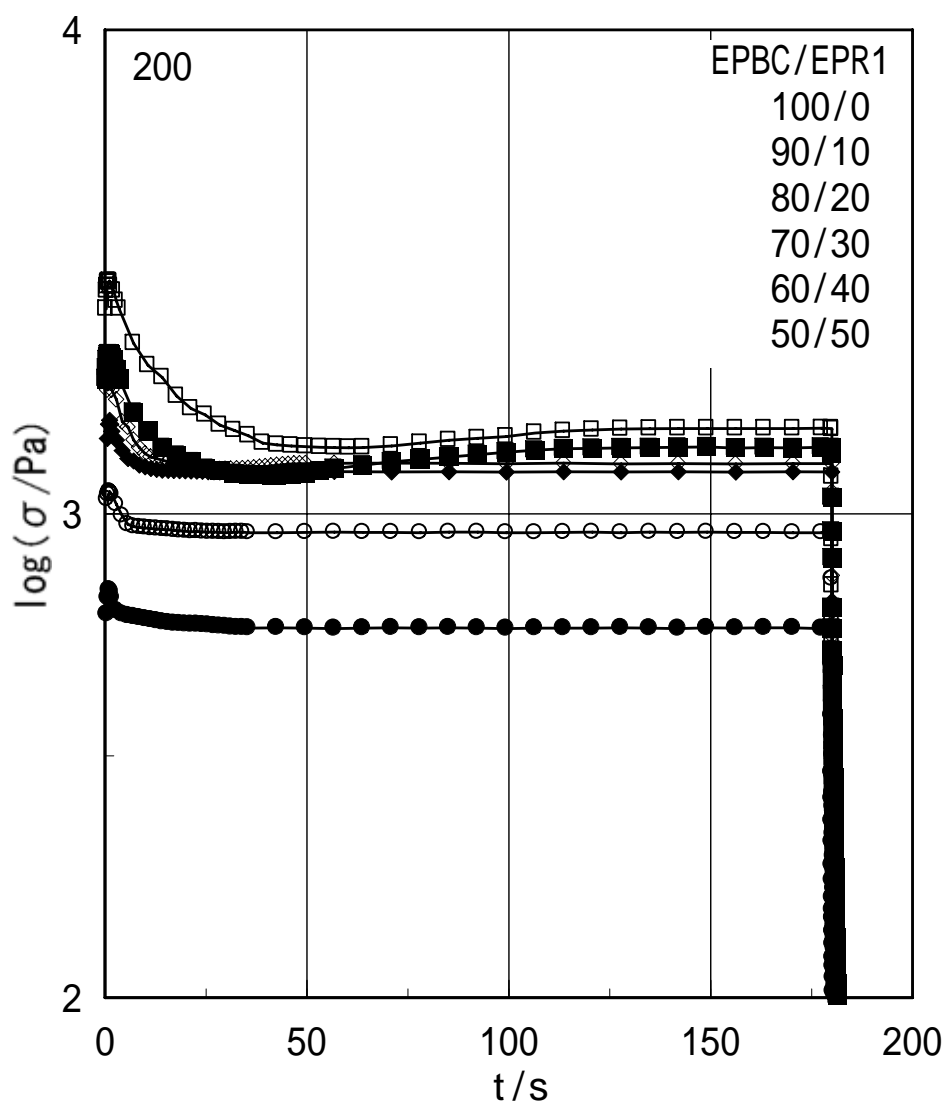


Fig. 7-7. Stress development in the course of steady shear flow at a shear rate of 1 s^{-1} for EPBC and EPBC/EPR1 blends at 200°C .

変形によってアンダーシュートし，その後，新たな準安定構造に向かって徐々に増加する[29,30]．このことから，EPBC/EPRブレンドで観測されたせん断応力のアンダーシュートは分散相粒子の変形あるいは一部分裂も含まれる構造変化によるものと考えられる．EPR添加量が20wt%以下のブレンドにおいてせん断応力のアンダーシュートが観察されなかったことは，分散相粒子を構成する成分の粘度が高く，与えられた流動条件において分散相粒子の変形程度が小さすぎたことによる

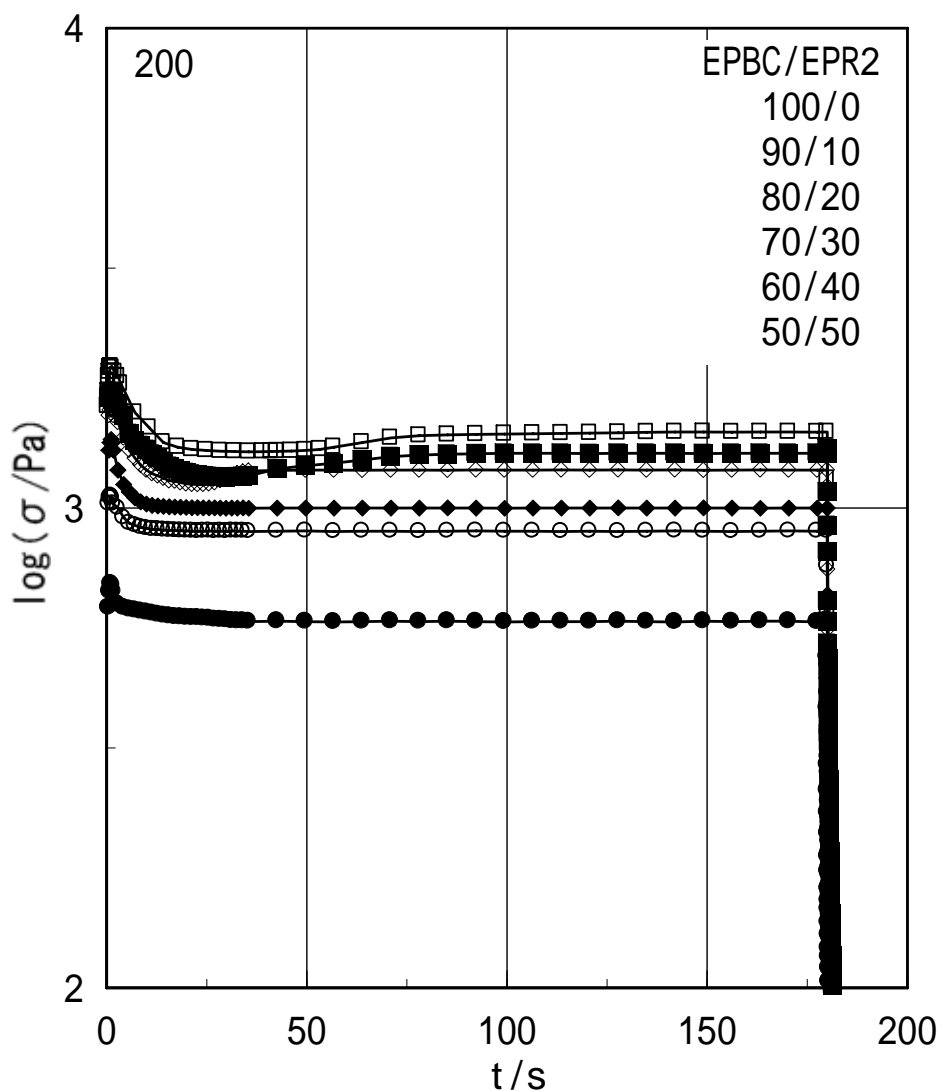


Fig. 7 - 8. Stress development in the course of steady shear flow at a shear rate of 1 s^{-1} for EPBC and EPBC/EPR2 blends at $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

ものと考えられる．一方，EPR添加量が30wt%以上のブレンドでは，EPR成分の増加につれてブレンド系全体の粘度増加およびブレンドしたEPR成分がXS成分を希釈することによる分散相粒子相の粘度低下という2つの理由によって，分散相粒子が変形しやすくなる．このような分散相粒子が新たな準安定構造へと変化することに対応して，せん断応力のアンダーシュートが観察されるようになったものと考えられる．分散相粒子の変形は分散相粒子サイズが大きいほど，あるいはその粘度が高いほど長時間かかることが予想される．このような分散相粒子の変形に

関する予想と2種類のEPBC/EPRブレンドにおいてせん断応力値が最小値に達するまでに要する時間のブレンド組成依存性はよく対応していると考えられる。

7.3.4 EPBC/EPRブレンド溶融物の定常流動停止後の応力緩和挙動

海島状の組織構造(A)を有するEPBC/EPRブレンドに、せん断流動を印加した場合に予想される分散相形態変化の模式図をFig. 7-9に示す。組織構造(B)は、分散相粒子がせん断流動によって流動方向に変形した海島状の組織構造を表わす。エマルジョンモデルによる分散相粒子の変形回復に起因する第二平坦部の弾性率は、ポリマーのからみ合いに起因したゴム状平坦部のそれに比べてかなり小さい。したがって、分散相粒子の変形の大小に関わらず、Fig. 7-9(B)のような海島状の組織構造を有するブレンドの緩和の大部分は連続相の緩和挙動によって支配されるものと考えることができる。つまり、このような系において通常の測定法で観察される最長緩和時間は連続相のそれに等しい。一方、組織構造(C)は、流動によっ

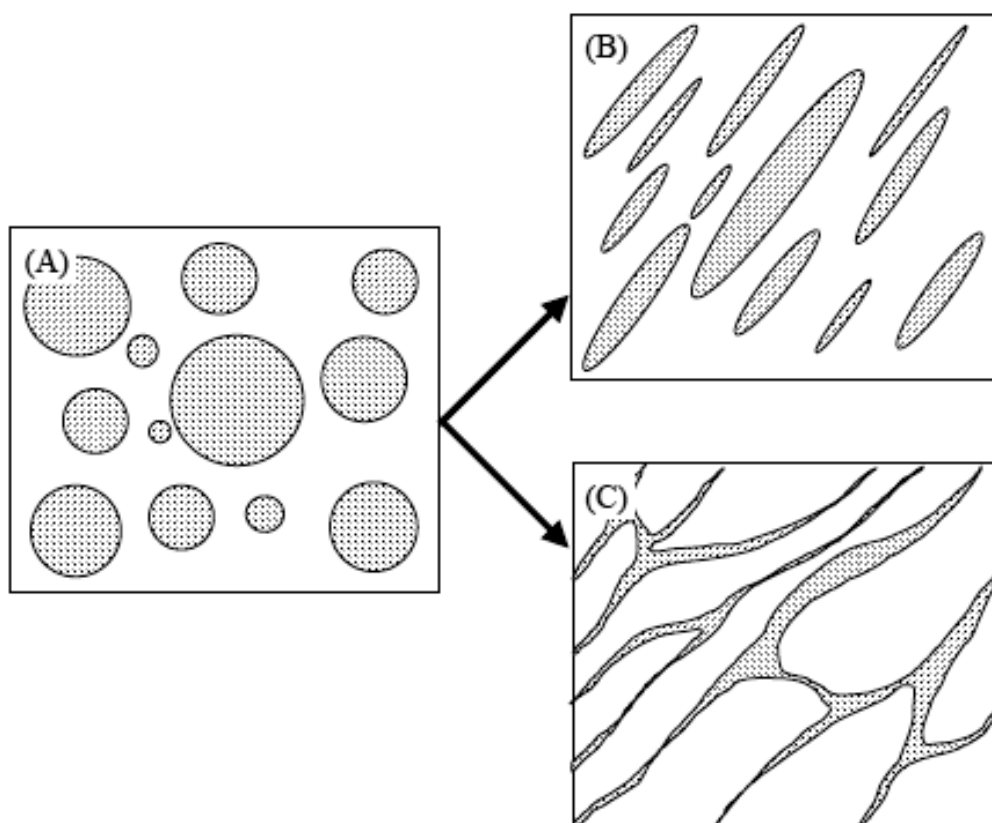


Fig. 7-9. Schematic drawings of changes in morphology of EPBC/EPR blend in a course of steady shear flow.

て大きく変形した分散相粒子同士の接触と連結によって生じた分散相成分の3次元ネットワーク構造を表わす．このような分散相成分の3次元ネットワーク構造がブレンド内部に形成されれば組織構造は共連続構造になるので，そのブレンドの緩和挙動および最長緩和時間はより緩和時間の長い成分のそれに支配されるものと考えることができる．

Fig. 7-10およびFig. 7-11に，それぞれEPBC/EPR1およびEPBC/EPR2ブレンドの200における定常流動停止後の応力緩和挙動を示すために，応力の対数を時間に対してプロットした．なお，図中に緩和時間が最も長いEPR1のより長時間領域までの緩和挙動を挿入図として示した．このような定常流動停止 t_s 後の応力 $\sigma(\dot{\gamma}, t)$ は式(7-2)で与えられる．

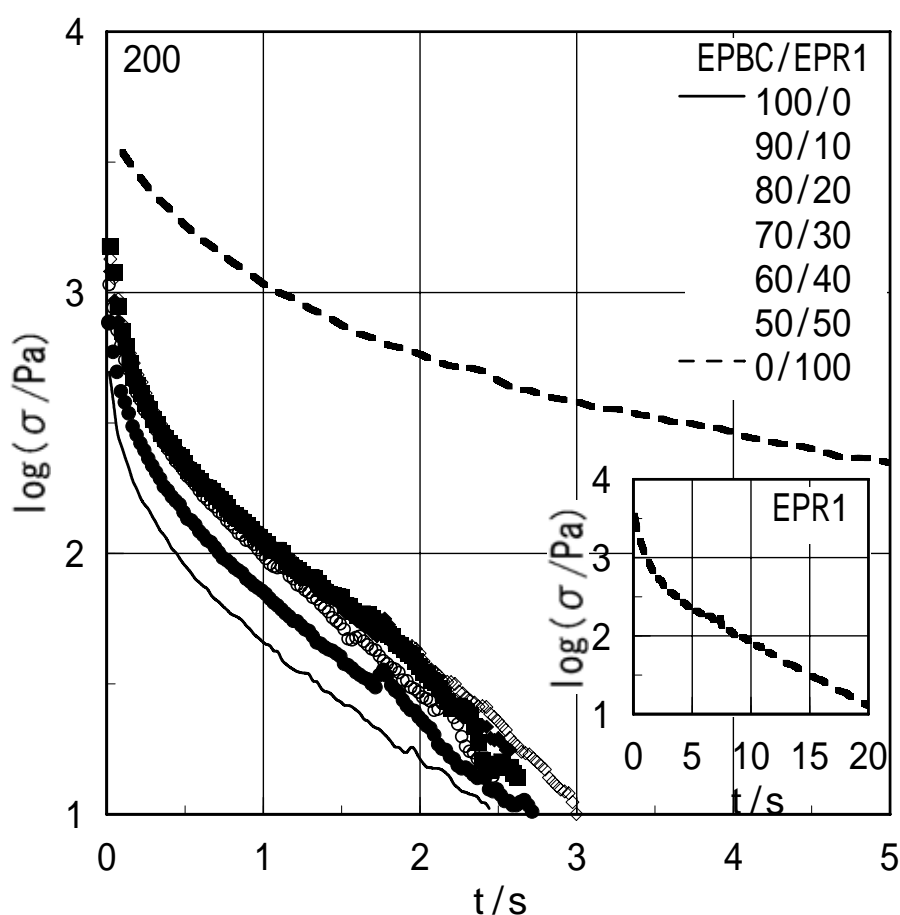


Fig. 7-10. Time dependence of shear stress relaxation after cessation of steady shear flow at a shear rate of 1 s^{-1} for five EPBC/EPR1 blends and their components at 200°C .

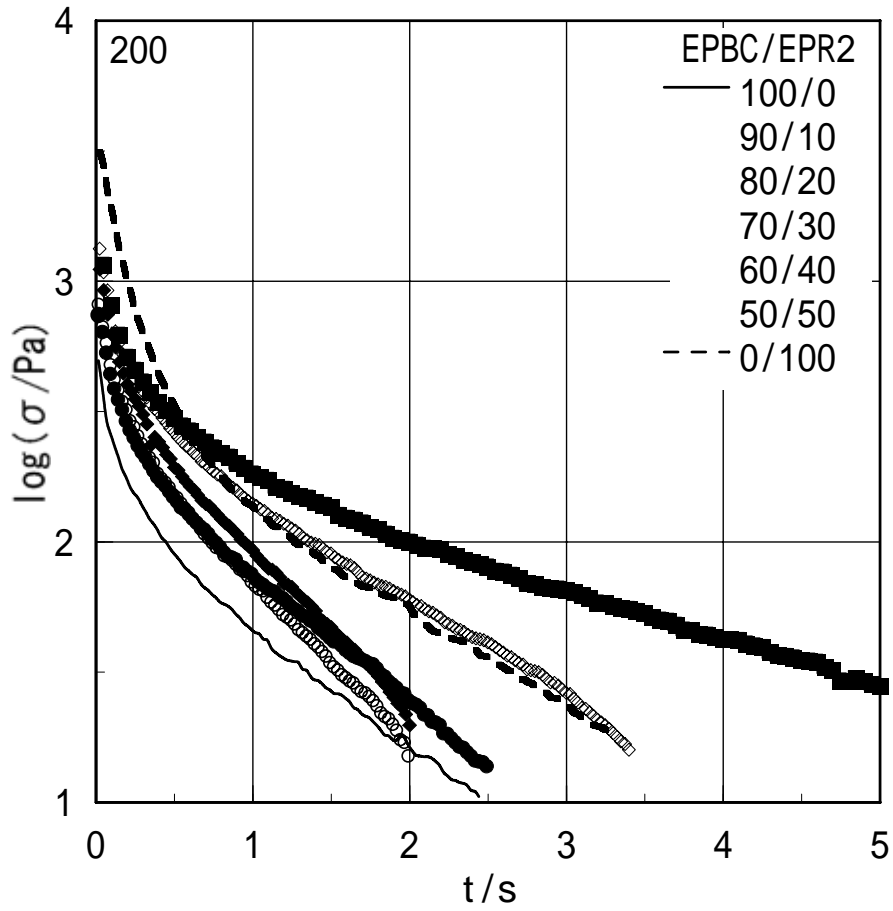


Fig. 7-11. Time dependence of shear stress relaxation after cessation of steady shear flow at a shear rate of 1 s^{-1} for five EPBC/EPR2 blends and their components at 200°C .

$$\sigma(\dot{\gamma}, t) = \sum \sigma_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (7-2)$$

ただし， σ_i および τ_i は，それぞれ*i*番目の緩和機構の強度および緩和時間を表わす．Fig. 7-10およびFig. 7-11に示したすべてのブレンドおよび成分の応力値は，長時間側において直線的に低下しており，これら直線部分の傾きからそれらの最長緩和時間が求められる[32]．また，この直線の $t=0$ における切片の値は，その最長緩和時間を有する緩和機構の強度 σ_1 を与える．Fig. 7-12に各ブレンドについて200における定常流動停止後の応力緩和から求めた最長緩和時間のブレンド組成依存性を示した．ここで得られたブレンドの最長緩和時間は0.6～1.8sであり，先にエ

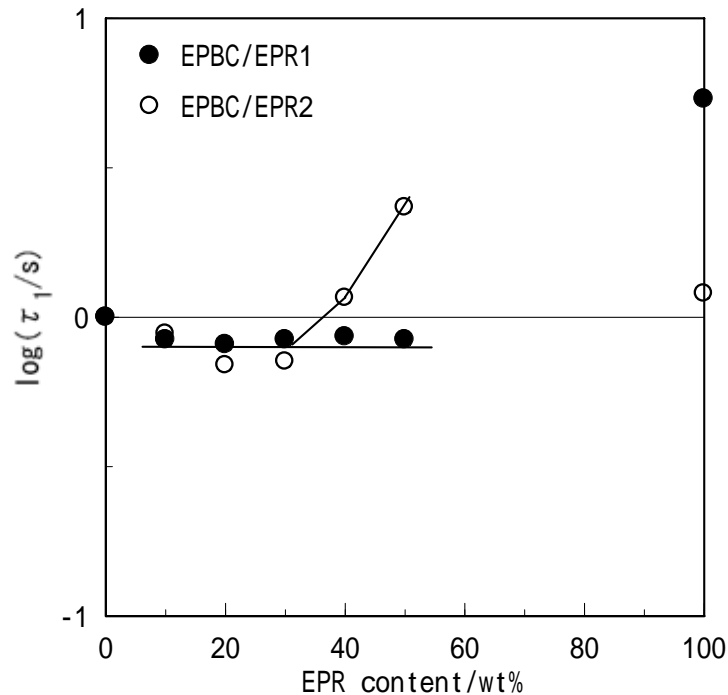


Fig. 7-12. Dependence of the longest relaxation times upon EPR content for EPBC/EPR1 and EPBC/EPR2 blends at 200 °C.

マルジョンモデルにより計算したそれらの第二平坦部に対応した特性緩和時間とは全く異なり、かなり短いことがわかる。つまり、定常流動停止後の応力緩和から評価したブレンドの最長緩和時間は、分散相粒子の変形回復緩和に起因したそれらとは異なる。また、PP相へ溶解したEPRのからみ合い緩和に起因した緩和時間でもない。Fig. 7-12より、本章での組成範囲においてEPBC/EPR1ブレンドの最長緩和時間は、組成に依存せずほぼ一定であることがわかる。これらブレンドの緩和時間の値はEPBCの単体のそれに比べてやや短い。しかし、上述したように熔融混練によるブレンド調製の際には成分ポリマーの分子特性が変化するため、これらブレンドの最長緩和時間は主成分であるEPBCのそれと等しいと考えるのが妥当である。これらのことから、EPBC/EPR1ブレンドの組織構造は、Fig. 7-9(B)に該当すると考えられる。つまり、EPBC/EPR1ブレンドの組織構造はせん断流動状態においてPP連続相中にEPR相が分散した海島構造であり、系の緩和挙動が連続相であるPPのそれによって支配される。一方、EPBC/EPR2ブレンドにおいてもEPR2添加量が30wt%以下のブレンドの最長緩和時間は、EPBC/EPR1ブレンドのそれとほ

ば同じである。しかし、EPR2添加量が40wt%以上のブレンドの最長緩和時間はEPR添加量の増加にともない急激に長くなり、組成が50/50のブレンドでは、その最長緩和時間は両成分ポリマーのそれらよりも長くなる。したがって、この系の組織構造は、EPR添加量が30wt%まではFig. 7-9(B)に、またそれ以上のEPR量ではFig. 7-9(C)に該当しているものと考えられる。つまり、EPBC/EPR2ブレンドのせん断流動下における組織構造は、EPR2添加量30wt%まではEPBC/EPR1ブレンドのそれと同様の海島構造であるが、EPR2添加量が30wt%から増加するにつれてせん断流動によって変形したEPR分散相粒子相互の接触が増えてEPRの3次元ネットワーク構造をより多く含んだ構造へ変化するものと考えられる。このような組織構造になれば、ブレンド系の緩和挙動を支配する成分が連続相であるPP成分からより緩和時間の長いEPR成分に移行し、系の緩和時間はEPRの3次元ネットワーク構造の増加とともに長くなる。また、EPBC/EPR2=50/50ブレンドの最長緩和時間が緩和時間の長いEPR成分のそれよりも長くなった理由としては、EPR相が分子量の極めて大きいXS成分を含むことによって、その緩和時間がEPR成分の緩和時間より長くなったためであろうと考えられる。以上の結果から、PP系ブレンドの成形加工特性に大きく影響をおよぼす系の最長緩和時間は、連続相を形成するPPの分子量およびその分布特性だけでなく、ブレンドするEPRの分子量および添加量によっても大きく影響されることがわかる。

7.4 結 言

本章では、プロピレン含有量がほぼ同一で分子量の異なる2種類のEPRを用いて溶融混練により2種類のEPBC/EPRブレンド系を調製した。それらの組織構造、ならびに溶融状態における動的粘弾性、定常流動特性および定常流動停止後の応力緩和挙動といったレオロジー特性におよぼすブレンドされたEPRの分子特性および添加量の影響について検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) EPR添加量の増加につれてブレンド中の分散相粒子サイズは増加する。ブレンド組成が同一ならば、ブレンドするEPRの分子量に関係なく、分散相粒子サイズはほぼ同じになる。

- (2) 2種類のEPBC/EPRブレンド系溶融物の動的弾性率の周波数依存性曲線には，分散相粒子の変形回復挙動に起因した第二平坦部が観察される．
- (3) EPR添加量30wt%以上のEPBC/EPRブレンド溶融物の定常流動時のせん断応力はアンダーシュートした後，各ブレンドに応じた定常値を示す．
- (4) 定常流動時に最小せん断応力値に達するまでに要する時間は，ブレンド系ならびにブレンド組成によって異なり，EPR添加量の増加につれて増加する．また，同一のEPR添加量においては，添加したEPRの分子量が大きいブレンドの方が最小せん断応力値に到達する時間は長い．
- (5) 定常流動停止後の応力緩和挙動から評価したEPR添加量30wt%以下のブレンド溶融物の最長緩和時間は，両ブレンド系においてEPBCの単体のそれとほぼ同じである．さらにEPR添加量を増加させることにより，添加したEPRの分子量が小さいブレンド系ではその最長緩和時間は長くなるが，EPR分子量が大きいブレンド系のそれらは変化しない．

7.5 参考文献

1. L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", J. Karger-Kocsis ed, (1995), Chapman & Hall, London, p50.
2. J. Jansz, "Polypropylene: An A-Z reference", J. Karger-Kocsis ed., (1999), Kluwer Academic, London, p641.
3. 野村孝夫，西尾武純，佐藤寛樹，佐野博成，高分子論文集，**50**, 27 (1993).
4. 野村孝夫，西尾武純，前田修一，亀井衛一，日本レオロジー学会，**22**, 165 (1994).
5. M. Yamaguchi, H. Miyata, and K. Nitta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 87 (1996).
6. K. Nitta, K. Okamoto, and M. Yamaguchi, *Polymer*, **39**, 53 (1998).
7. 山口政之，宮田 寛，新田晃平，日本レオロジー学会誌，**26**, 163 (1998).
8. M. Seki, H. Nakano, S. Yamauchi, J. Suzuki, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **32**, 3227 (1999).
9. M. Naiki, T. Matsumura, and M. Matsuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 46 (2002).
10. 野村孝夫，西尾武純，前田修一，亀井衛一，日本レオロジー学会誌，**22**, 155

- (1994).
11. 城本征治 , 小山清人 , 高分子論文集, **60**, 499 (2003).
 12. 城本征治 , 小山清人 , 日本レオロジー学会誌, **31**, 313 (2003).
 13. 向井 浩 , 川島大一郎 , 水谷治靖 , 小泉順二 , 真辺晴高 , 成形加工, **11**, 691 (1999).
 14. 田中宣隆 , 藤岡良和 , 谷本治生 , 成形加工, **13**, 549 (2001).
 15. 藤山光美 , 脇野哲夫 , 鍵山安弘 , 日本レオロジー学会誌, **19**, 76 (1991).
 16. M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, and T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).
 17. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
 18. H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, *Polymer*, **27**, 1497 (1986).
 19. L. A. Utracki, “Polymer Alloys and Blends”, Hanser, Munich (1989), chapter 3; 西敏夫訳 , “ポリマーアロイとブレンド” , 東京化学同人 , p157 (1991).
 20. 升田利史郎 , 高橋雅興 , 高分子, **42**, 734 (1993).
 21. D. Graebbling, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
 22. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
 23. T. Shikata and D. S. Pearson, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
 24. H. Watanabe, M. Yao, A. Yamagishi, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, and Y. Morishima, *Rheol. Acta*, **36**, 433 (1996).
 25. T. Sato, H. Watanabe, K. Osaki, and M. Yao, *Macromolecules*, **29**, 3881 (1996).
 26. T. Yamamoto, Y. Ohta, T. Takigawa, and T. Masuda, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 129 (2002).
 27. T. Okubo, *J. Colloid Interface Sci.*, **17**, 165 (1987).
 28. 川端健嗣 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌, **25**, 221 (1997).
 29. 高橋良彰 , 日本レオロジー学会誌, **25**, 247 (1997).
 30. I. Vinckier, P. Moldenaers, and J. Mewis, *J. Rheol.*, **41**, 705 (1997).
 31. H. Yamane, M. Takahashi, R. Hayashi, K. Okamoto, H. Kashiwara, and T. Masuda, *J. Rheol.*, **42**, 567 (1998).
 32. A. V. Tobolsky and K. Murakami, *J. Polym. Sci.*, **40**, 443 (1959).

第8章 PP/ゴム/タルクブレンド射出成形品の表面外観とレオロジー特性

8.1 緒 言

本章では、EPBCをベース材料としてEPRやエチレンブチレンゴム（EBR）等のゴムならびにタルク等の無機フィラーを熔融混練して調製されたPP系ブレンドの射出成形品の表面外観とレオロジー特性の関係について考察する。PP系ブレンドは、その優れた力学的特性のために自動車分野および家電分野において種々の用途に広く用いられており、特に近年、射出成形によるバンパーおよびインストルメントパネル等の大型構造材として用いられることが多くなり、材料特性として成形品の優れた表面外観が要求されるようになってきた[1-4]。

PP系ブレンドだけに限らず、種々のポリマー材料の代表的な射出成形品表面の外観不良としては、成形品の末端部に樹脂の流動方向に対してほぼ直角に曇部と光沢部が交互に現れる縞模様の外観不良が挙げられる。現在、この外観不良の発生機構およびその防止策に関する研究は活発に行われている[5-12]。成形品に現れる代表的な外観不良に関しては次の3つが報告されている。

A) ピッチが狭いレコード状外観不良[5]

B) 光沢部と曇部が交互に、しかも成形品表裏面において同位置に現れる同位相型縞模様の外観不良[11]

C) 高光沢部と曇部が表裏異位相に現れる異位相型縞模様の外観不良[6,11,12]

現れる部位は上記外観不良と異なるが、射出成形品ゲート近傍に樹脂の流動方向に対して平行に現れる筋状の凹凸も、射出成形品表面の外観不良の1つである。Fig. 8-1にゲート近傍の射出成形品表面に発生した典型的な筋状の凹凸の例を示した。図に見られるように筋状の凹凸が樹脂の流動方向に対して平行に現れる。使用される金型および射出成形条件にもよるが、成形品表面に現れる筋状の凹凸の長さが20～25mmにも及ぶことがある。ゲートから成形品まで、ある程度距離がある金型を用いた射出成形においては、例えこのような筋状の凹凸が発生したとしても、それらの一部が成形品表面に達することはほとんどなく、問題になることはなかった。しかしながら、最近、ゲートから成形品までの距離を短くする傾

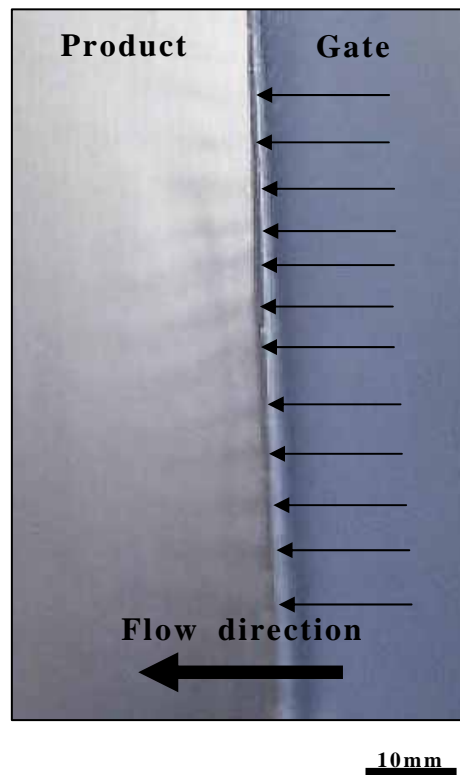


Fig. 8-1. Photograph of concave-convex stripes formed on the surface in vicinity of gate portion of injection molding. The thin arrows indicate the stripes.

向が強くなってきており，ゲート近傍における筋状の凹凸の発生は成形品の外観性を著しく損ねることになる．そのため，それらの発生を防止する成形加工指針あるいはそれらが発生しない材料が強く要求されるようになっている．

本章では，PP系ブレンドの組織構造とレオロジー特性の観点から筋状の凹凸の発生原因およびその発生機構について検討した結果を報告する．

8.2 実 験

8.2.1 試 料

本章で用いた10種類のPP系ブレンドは，宇部興産（株）製異方向非かみ合せ型2軸混練機2UCMを使用して，種々のEPBC，EPR，EBRおよびタルクを，混練温度200～210℃，ローター回転速度900rpmの混練条件で調製した．なお，EPBCはPPとEPRからなる混合物である[13-17]ため，第6章で記述した抽出法にしたがって

EPBC中の各成分を分離定量した．このようにして得たPP系ブレンドのPP/ゴム/タルク組成を，それらのMFRとともにTable 8-1に示す．本章で用いたPP系ブレンドのMFRは12.0～26.4の範囲であり，PP/ゴム/タルク組成は約54/35/11である．

厚さ3mmのバンパー試験片を宇部興産（株）製の射出成形機UBEMAX UV4000-830を用いて，フィルムゲートを有するフロントバンパー用843D-ZAS金型で射出成形した．シリンダー温度は208 ～ 245 に設定し，射出圧力，射出時間，保圧，保圧時間および金型温度を，それぞれ70kg/cm²，12s，25kg/cm²，6sおよび50 とした．

Table 8-1. Melt flow rates, compositions and surface appearances of injection moldings for ten PP/rubber/talc blends employed.

blend	MFR ^{a)}	composition in wt%	surface appearance
		PP/rubber/talc	
A	26.0	52.5/36.5/11.0	bad
B	26.4	52.4/36.6/11.0	bad
C	12.0	56.9/33.1/10.0	very bad
D	25.0	52.7/36.3/11.0	bad
E	18.5	53.6/35.4/11.0	good
F	24.0	53.5/35.5/11.0	bad
G	18.7	53.7/35.3/11.0	bad
H	23.0	54.0/35.0/11.0	bad
I	24.0	56.5/32.9/10.6	excellent
J	19.7	56.0/33.2/10.8	excellent

^{a)}at 230°C.

8.2.2 測 定

PP系ブレンド溶融物の種々のレオロジー測定は，レオメトリックスファーマーイースト（株）製のダイナミックスペクトロメータRDS-IIを用いて200で行った．各

ブレンドの G' と G'' および η は、直径 25mm、コーン角 0.1rad のコーン・プレートを使用して、それぞれ $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の角周波数範囲および $4 \times 10^1 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ のせん断速度範囲で測定した。また、一定のせん断速度において 3min 定常流動をブレンドに印加し、その流動停止後の応力緩和挙動を直径 50mm、コーン角 0.041rad のコーン・プレートをレオメータに装着して測定した。用いたせん断速度は 1、5 および 10 s^{-1} の 3 種類である。さらに、同じコーン・プレートを用いて、各 PP 系ブレンドにせん断速度 10 s^{-1} で 3min の定常流動を印加し、その流動停止後の G' および G'' の時間変化を角周波数 1 s^{-1} で測定した。

PP 系ブレンド射出成形品のゲート近傍の表面状態を（株）東京精機製の表面粗さ形状測定機サーフコム 570A を用いて測定した。また、成形品表面に発生した筋状の凹凸の目視による評価もあわせて行った。目視評価は 4 段階法で行い、成形品表面特性が優れる方から順に、excellent>good>bad>very bad とした。Table 8-1 には、10 種類の PP 系ブレンド射出成形品について、このようにして評価した筋状の凹凸の目視評価結果もあわせて示した。表から明らかなように、PP 系ブレンド射出成形品の筋状の凹凸の目視評価結果には、それらの MFR およびブレンド組成との相関は見出せない。

PP 系ブレンド射出成形品の内部組織構造の観察には、日本電子（株）製の TEM TEM-200CX を用いた。内部組織構造観察用試験片を調製するために、ブレンド C の厚さ 3mm のバンパー試験片から樹脂の流動方向に対して垂直に切り出した試料を RuO_4 で染色 [18] した。その試料からミクロトームで超薄切片を作成し、観察に供した。

8.3 結果と考察

8.3.1 ブレンド射出成形品の組織構造

Fig. 8-2 には、表面粗さ形状測定機により測定したブレンド D、E および J の射出成形品の表面状態を比較して示す。なお、ブレンド D、E および J の射出成形品の目視による評価はそれぞれ bad、good および excellent である。表面粗さ形状測定機による測定結果と目視による評価結果の比較から、目視による評価の excellent、

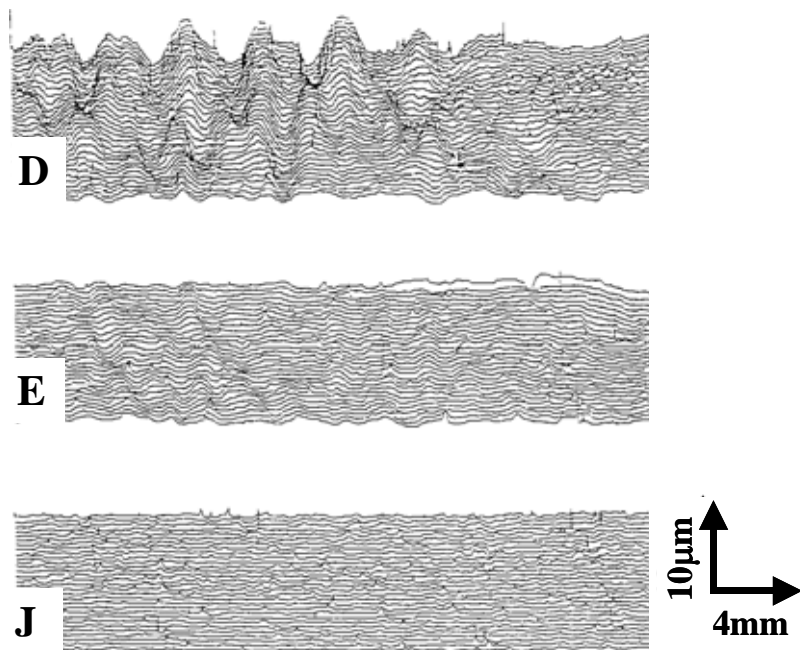


Fig. 8-2. Three dimensional surface appearances for D, E and J.

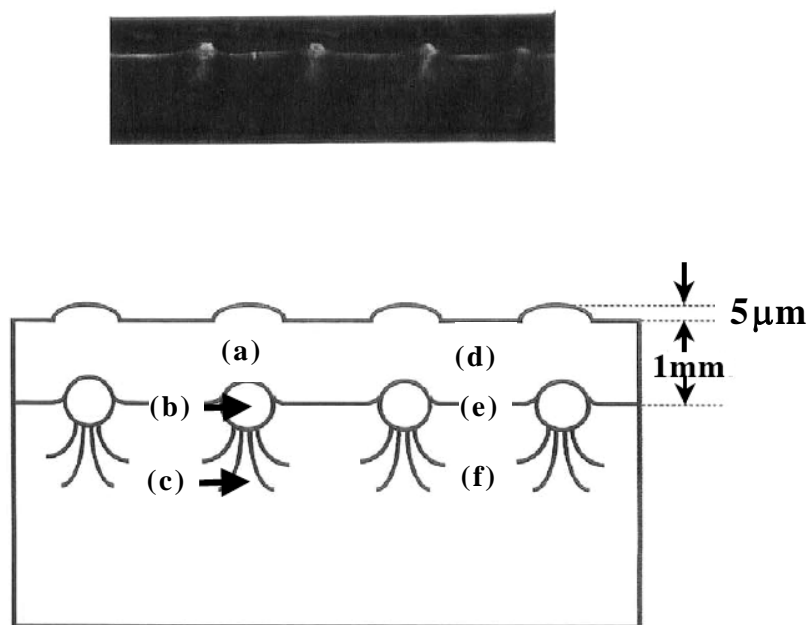


Fig. 8-3. Photograph and its schematic representation of the cross section of injection molding cut in direction perpendicular to concave-convex stripes for C.

good および bad における凹凸の高さは ,それぞれ $1\mu\text{m}$ 以下 , $2\sim 4\mu\text{m}$ および $4\sim 6\mu\text{m}$ に相当することがわかる . なお ,ここでは示さないが目視評価が very badであったブレンドCの射出成形品における表面凹凸高さは , $6\mu\text{m}$ 以上であった . これらの結果から明らかなように , 目視による射出成形品表面状態の評価と形状測定機によるそれらとはよく一致している .

この凹凸の発生原因を明らかにするために ,ブレンドCの厚さ3mmの射出成形品の凹凸発生部位から , 樹脂の流動方向に対して垂直方向に試験片を切り出してその断面を観察した . Fig. 8-3にゲート側から観察した試料断面の拡大写真を示す . なお , 同じ図に断面の特徴をより明瞭に示すために , その単純化した模式図もあわせて示した . 図に見られるように , 試料断面には , 成形品の幅全体にわたって成形品表面から深さ約1mmの位置に他の部位とは明らかに異なる白い筋部が観察される . さらに , 表面に凸部が現れた真下でその特異な白い部位は円状であり , その面積が大きくなることもわかる . 白い部分が射出成形の保圧・冷却過程における樹脂流動に伴う痕跡と考えれば , これらのことは , 保圧時に金型に流動するPP系ブレンドの流れが表面凸部の真下で他の部分と異なることを示唆する .

一般に保圧・冷却過程では , 冷却に伴う体積収縮分を補うための樹脂を高圧で追加充填するため , この過程で流入する樹脂により冷却過程初期にある成形品は , 大きな変形を受けることになる . それゆえ , 流入部分にある樹脂の組織構造は他部のそれと著しく異なることが予想される . そこで両部分の組織構造の差異を詳細に検討するために , Fig. 8-3の模式図中に(a) , (b)および(c)で示した各部分をTEMにより観察した . 図中の観察位置(a) , (b)および(c)は , 表面凸部の真下で成形品表面からの深さがそれぞれ約 $10\mu\text{m}$, 1mmおよび1.5mmである . 一方 , 観察位置(a) , (b)および(c)に対応する正常な成形品表面の真下の位置(d) , (e)および(f)における組織構造も観察した . なお , 観察位置(b)および(e)はそれぞれ白い円中央部および白い筋部に相当する .

観察位置(a)~(c)における倍率6000倍のTEM写真を , それぞれFig. 8-4(a)~(c)に示す . また , Fig. 8-5(d)~(f)には , 観察位置(d)~(f)における同様の写真を示した . いずれの写真においてもPP系ブレンドの流動方向は , 紙面の表から裏あるいはそ

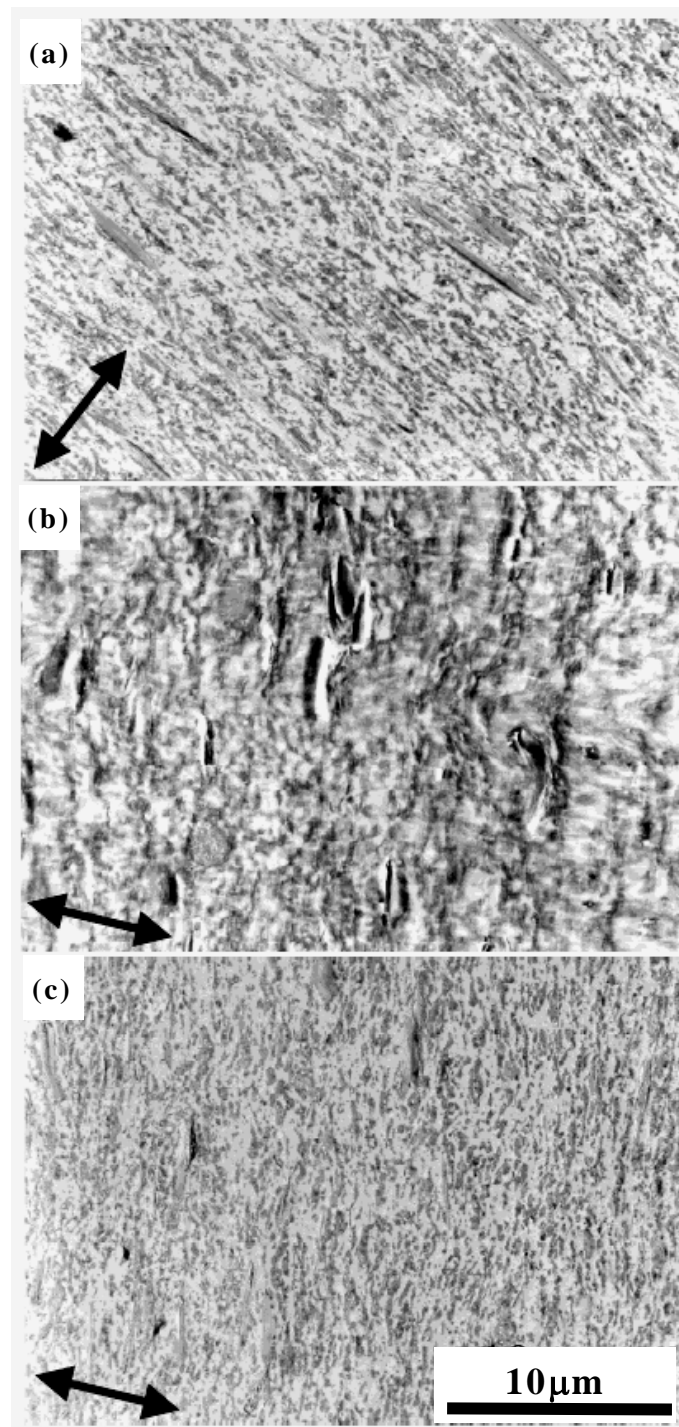


Fig. 8-4. TEM microphotographs of (a), (b) and (c) positions in the cross section just under the convex part shown in Fig. 8-3. The arrows in the microphotographs show in the direction of specimen thickness. The magnification is 6000.

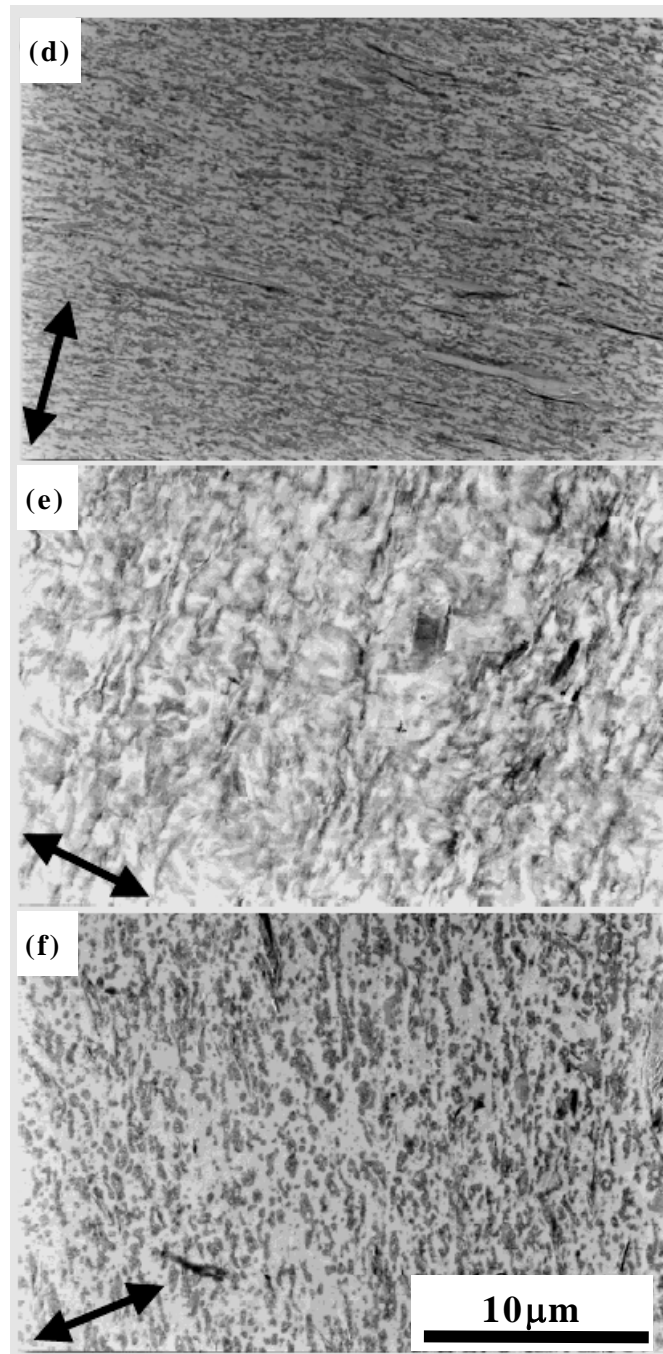


Fig. 8–5. TEM microphotographs of (d), (e) and (f) positions in the cross section under a normal part. These (d), (e) and (f) positions correspond to (a), (b) and (c) in the cross section under the convex part shown in Fig. 8–3, respectively. The arrows in the microphotographs show in the direction of specimen thickness. The magnification is 6000.

の逆であり，図中に示した矢印の方向が成形品の厚み方向を表わす．図中の白い部位はPP相であり，黒色の不規則な形状をした部位および針状部位はそれぞれゴム相およびタルクである．これらの写真から観察位置(b)および(e)の白い円状部および白い筋部の組織構造は，他の部位のそれらとは著しく異なっていることがわかる．つまり，観察位置(a)，(c)，(d)および(f)における組織構造は，PP相およびゴム相がそれぞれ連続相および分散粒子相を形成した典型的な海島構造であるのに対し，観察位置(b)および(e)における組織構造はPPおよびゴムの両相が連続相を形成した共連続相構造に近い．ただし，通常の共連続相構造とは異なり，両相の界面の大部分が識別できないほどぼやけて不鮮明であるという特徴を有する．もし，観察位置(b)および(e)においてPP系ブレンドが通常の流動状態にあれば，そこでの組織構造は他の部位のそれらと同様に海島構造になると考えられる．したがって，観察位置(b)および(e)において観察された特徴的な組織構造は，保圧時におけるPP系ブレンドの流動が異常であることを意味するものと考えられる．つまり，界面がぼやけた不鮮明な共連続相構造の形成は，通常の流動と直交する方向に生じた流動によってゴム分散相粒子が通常の流動方向に対して直交する方向に広げられ互いに重なり合った結果であると考えれば理解することができる．当然，この異常流動によって通常の流動と直交する方向にも力が生じることになるので，この流動が成形品表面の筋状の凹凸の発生と密接に関係しているといってもよい．また，この異常流動の発生原因は，射出成形の保圧・冷却過程において充填と固化過程が金型のゲートが閉じるまでの間に同時進行することを勘案すれば，通常の流動とすでに固化した部分にぶつかって跳ね返る通常の流動とは逆向きの流動との衝突にあると考えることができる．

8.3.2 ブレンド溶融物の動的粘弾性

前節で述べたように，筋状の凹凸の発生が保圧・冷却過程における異常流動に起因するものなら，その発生に影響する因子は組織構造の回復速度もしくは応力緩和速度であろうことが予想される．それゆえ，PP系ブレンドの溶融状態におけるレオロジー特性とそれらの射出成形品の表面外観とを比較することは興味深い．

Fig. 8-6に，6種類のPP系ブレンドの200 における G' の角周波数依存性を示す．

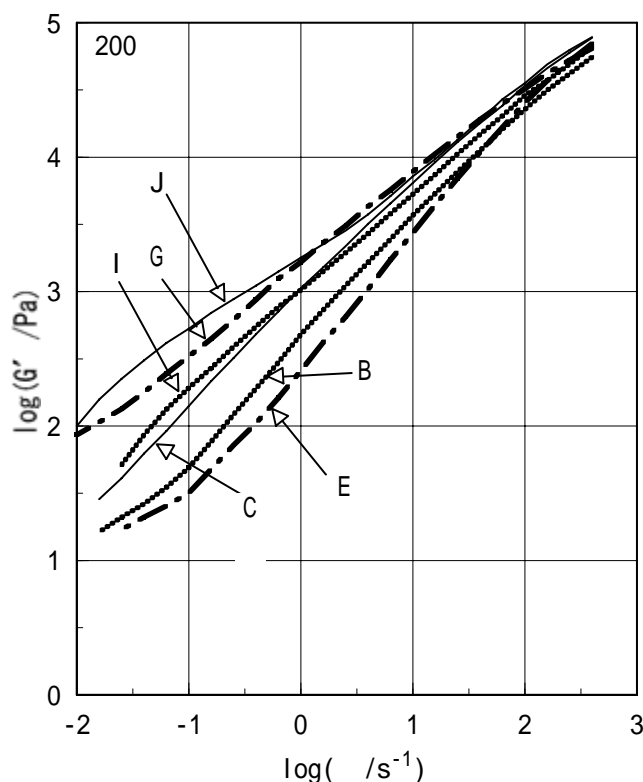


Fig. 8-6. Frequency dependence of G' for six blends at 200°C.

図中の曲線は、流動領域から不均一な組織構造あるいはPPに溶解したゴムに起因する第二平坦部へかけての領域にある。高周波数領域においては全てのPP系ブレンドの G' の値はほぼ同程度であるが、低周波数領域でのそれらの値は、PP系ブレンド間でかなり異なる。各PP系ブレンド間の G' の値の差は周波数が低くなればなるほどそれぞれの組織構造の微妙な差異を反映して顕著になる[19]。Fig. 8-6に見られるように、第二平坦部の高さの簡易的な尺度と考えられる低周波数領域における G' の値は、大きい方から順に $J > G > I > C > B > E$ となる。また、応力緩和速度の簡易的な尺度と考えられる G' の値が100Paに達する周波数の値は、低い方から $J < G < I < C < B < E$ となる。しかしながら、いずれの順序もTable 8-1に示した成形品の評価結果のそれとは合致しない。

これらの結果は、表面外観と微小変形における動的粘弾性とは単純な関係にはないことを示唆する。この不一致の原因として、PP系ブレンドの微小変形におけ

る組織構造と射出成形のような大変形におけるそれらとの相違が考えられる。

8.3.3 ブレンド溶融物の定常流動特性

一般に，不均一な組織構造を有する高分子多相系溶融物のレオロジー特性はひずみに依存して変化し，その変化は組織構造の変形および破壊に起因するものとして理解されている[20]．前述のように，本章で用いたPP系ブレンドは，不均一な組織構造を有する．もし，これが正しいなら，本章のPP系ブレンドの表面外観とレオロジーの関係について検討する場合のレオロジー特性とは大変形中あるいは大変形後のそれらでなければならない．本節では，用いたPP系ブレンドのレオロジー特性として定常流動特性を選び，それらが組織構造の破壊の程度に依存してどのように変化するかを明らかにする．

Fig. 8-7に，ブレンドCおよびDの200℃における η のせん断速度依存性を低せん

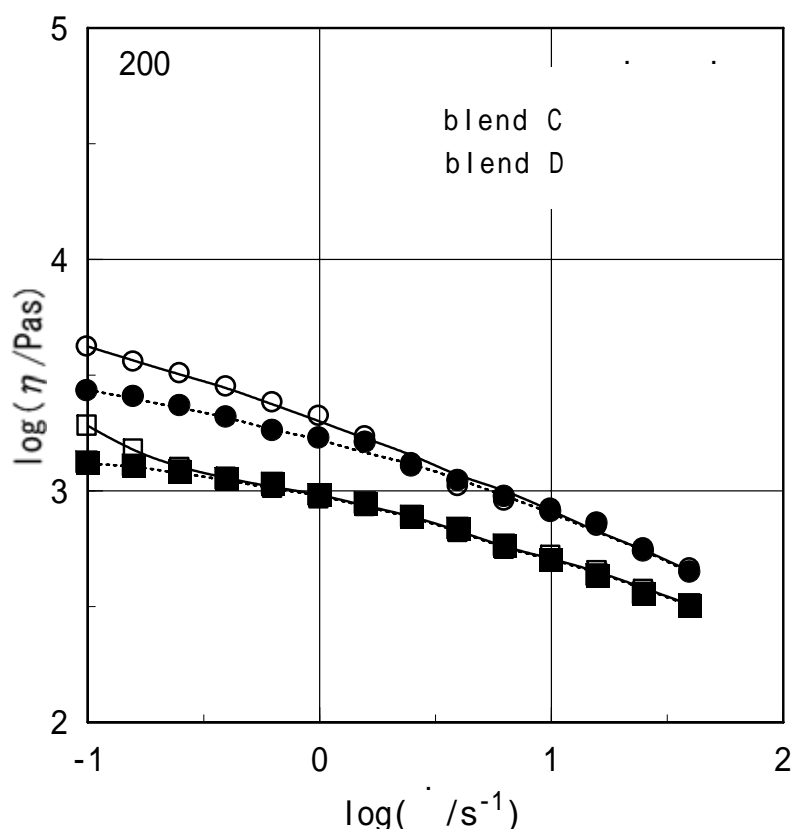


Fig. 8-7. Shear rate dependence of η for C and D at 200°C. Open and closed marks represent the viscosities measured by changing the shear rate from low to high and vice versa, respectively.

断速度から高せん断速度の方向へおよびその逆の方向へせん断速度を変化させて測定した結果を示す．図中の白抜き印および黒印は，それぞれ低せん断速度から高せん断速度の方向へおよびその逆の方向へせん断速度を変化させて測定した結果を表わす．図から明らかなように， η の値はブレンドCでは中せん断速度領域以下のせん断速度において，ブレンドDでは低せん断速度領域において測定手順によって異なる．また，このように η の値が測定手順に依存する領域においては，いずれのPP系ブレンドにおいても低せん断速度からせん断速度を上昇させながら測定した η の値の方が，せん断速度を下降させながら測定したそれらよりも大きい．一方，高せん断速度領域における η の値は両ブレンドとも測定手順によらず同じ値となる．

Fig. 8-7の結果は次のように考えればよく理解できる．

- A) 組織構造の破壊の程度はせん断速度が大きくなればなるほど大きくなる．
- B) 破壊した組織構造が元の状態に回復するまでにはある時間を要する．

つまり，低せん断速度からせん断速度を上昇させながら測定した η の値は，各せん断速度における組織構造の破壊の程度を正確に反映しているのに対して，高せん断速度からせん断速度を下降させながら測定した η の値は，破壊した組織構造の回復に時間を要するので，たとえ低せん断速度における測定であっても高せん断速度における組織構造の破壊を反映して低せん断速度からせん断速度を上昇させながら測定したそれよりも小さい．また，高せん断速度領域における η の値が測定手順によらないのは，測定したせん断速度範囲においてあるせん断速度で組織構造の破壊が終了し，それ以上せん断速度を大きくしても組織構造の状態に変化が生じないことを意味するものと考えられる．

このような結果および射出成形過程において金型内を流動中のPP系ブレンドがうけるせん断速度がかなり速い（おそらく $10^1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ である）ことを勘案すれば，PP系ブレンド射出成形品の組織構造は，成形前のペレットのそれとは異なると考えるのが妥当である．

8.3.4 ブレンド溶融物の定常流動停止後の組織構造回復

前節の結果は，PP系ブレンドの表面外観とレオロジー特性の関係について検討

する場合のレオロジー特性とは大変形中あるいは大変形後のそれではなければならないことを意味する。先に述べたように、筋状の凹凸の発生を支配する因子は組織構造の回復速度あるいは応力緩和速度であると考えられるので、せん断流動によって変化したPP系ブレンドの組織構造の回復を G'' の経時変化測定より観察した。測定は、動的-定常流動-動的測定の順序の組合せで行った。まず、角周波数 1s^{-1} で各PP系ブレンドの動的弾性率測定を行い、引続きせん断速度 10s^{-1} で3min定常流動させた後、その20s後から角周波数 1s^{-1} で動的弾性率の時間変化を測定した。Fig. 8-8には、このようにして測定した200℃におけるブレンドC、D、EおよびJの G'' の時間依存性を示す。図から、4試料の定常流動停止後の G'' は、流動停止後の数分間に急激に増加し、その後緩やかにある値に漸近していくことがわかる。さらに、長時間後に各PP系ブレンドの G'' が漸近する値は、定常流動開始前の動的弾性

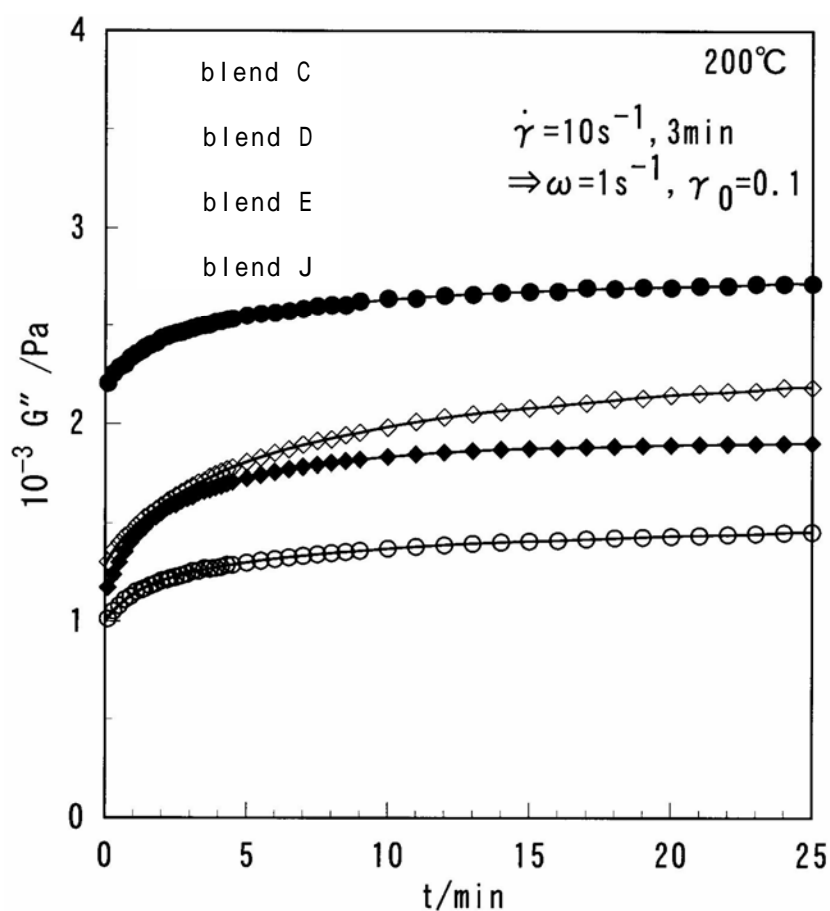


Fig. 8-8. Time dependence of G'' for four blends at 200°C after cessation of steady shear flow for 3 min at a shear rate of 10 s^{-1} .

率測定より得られた G'' の値とほぼ一致する．これらのことは，流動に起因するPP系ブレンドの組織構造の変化に応じてその G'' 等の粘弾性関数が変化し，流動停止によりその組織構造が元の状態に回復することに対応してその粘弾性関数も元の値へと回復することを示唆する．したがって，定常流動により変化したPP系ブレンドの組織構造が変形前のそれに戻る回復機構のタイムスケールは，流動停止後の粘弾性関数の時間依存性より評価することができるものと考えられる．

粘弾性媒体中における分散相粒子の変形[19,21,22]や位置の回復[23-26]は非常に遅いので，流動によって誘起される分散相粒子の変形および平衡位置からのずれは，流動停止後しばらくの間残る．それゆえ，小さな G'' の値が流動停止直後に観察されるが，その値は組織の回復が進むにつれて流動する前のそれに向かって時間とともに大きくなる．また，注目すべきは試料の組織構造が元の状態に戻るのにかなり長時間を必要とすることである．

次のようにして，この組織構造回復機構を特徴付ける特性時間を定常流動停止後の粘弾性関数の時間依存性から評価することができる．

定常流動停止から t_s 後の ω における $G''(\dot{\gamma}, \omega, t)$ は式(8-1)で表される．

$$G''(\dot{\gamma}, \omega, t) = G''(\dot{\gamma}, \omega, 0) + \sum G_i'' \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\xi_i}\right) \right] \quad (8-1)$$

ただし， G_i'' および ξ_i はそれぞれ i 番目の組織構造回復機構の強度およびその速度を特徴づける特性時間である．式(8-1)の両辺を時間 t で偏微分して自然対数をとれば式(8-2)と書ける．

$$\ln \frac{\partial G''(\dot{\gamma}, \omega, t)}{\partial t} = \ln \left[\sum \frac{G_i''}{\xi_i} \exp(-\beta_i t) \right] - \frac{t}{\xi_i} \quad (8-2)$$

$$\beta_i = \frac{\xi_1 - \xi_i}{\xi_1 \xi_i} \quad (>0) \quad (8-3)$$

式(8-2)は、 $G''(\dot{\gamma}, \omega, t)$ を時間で偏微分して得られる値の対数を時間に対してプロットすれば、そのプロットにおける曲線は、長時間側で傾き $-1/\xi_1$ の直線に漸近することを表わす。ただし、 ξ_1 は組織構造の最も遅い回復機構の特性時間である。したがって、この直線の傾きから組織構造回復機構の特性時間を、さらにその直線と $\log[\partial G''(\dot{\gamma}, \omega, t)/\partial t]$ 軸との切片の値および特性時間からその特性時間が関係する回復機構の強度を求めることができる。

Fig. 8 - 9に、Fig. 8 - 8に示した4試料の組織構造回復機構の特性時間およびその強度を求めるために式(8 - 2)にしたがってプロットした例を示す。図から明らかなように、 $\log[\partial G''(\dot{\gamma}, \omega, t)/\partial t]$ 対時間のプロットは長時間領域において直線で表される。これら直線の傾きから組織構造回復機構の最長特性時間が決定される。

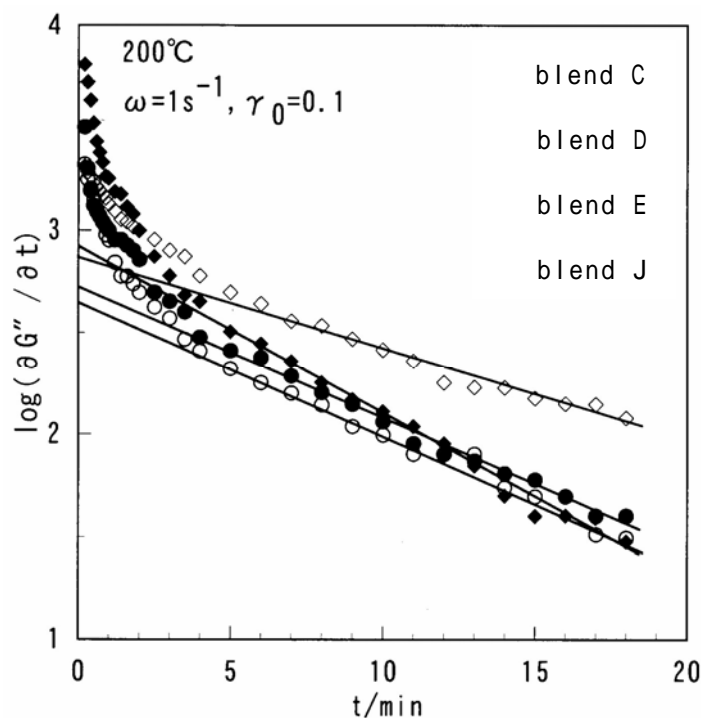


Fig. 8-9. Logarithms of the values of $\partial G''/\partial t$ plotted against time for four blends at 200°C after cessation of steady shear flow for 3 min at a shear rate of 10 s^{-1} .

このようにして求めた各PP系ブレンドの組織構造回復機構の最長特性時間およびそれらの強度をTable 8-2にまとめて示す。なお、各強度はそれらの $G''(\dot{\gamma}, \omega, \infty) = G''(\omega)$ に対する割合で表した。表からPP系ブレンドの組織構造回復機構の中で、そ

Table 8-2. The longest characteristic times for the recovery of morphologies and their contributions to the recovery of morphology of blends after cessation of steady shear flow at 200°C.

blend	ξ_1/s	G_1''/G''
A	315	0.175
B	322	0.183
C	404	0.133
D	399	0.203
E	324	0.230
F	312	0.182
H	260	0.359
J	576	0.330

これらの最長特性時間は極めて長く，すべてのPP系ブレンドで数100sのオーダーを有することおよびそれらの強度も大きいことがわかる．この結果および射出成形過程の射出から固化までに要する時間を勘案すれば，射出成形過程の流動によって破壊された組織構造は，成形終了時までには回復することなく破壊されたままの姿で凍結されると考える方がよい．それゆえ，各PP系ブレンドの特性時間と射出成形品の筋状の凹凸の評価結果との間に何の相関も見出せないのは当然である．

8.3.5 ブレンド溶融物の定常流動停止後の応力緩和挙動

先に，筋状の凹凸の発生が保圧・冷却過程における異常流動に起因し，その発生に影響する因子は，組織構造の回復速度もしくは応力緩和速度であろうことを予想したが，前節において両因子のうち前者は筋状の凹凸の発生に関係ないことが明らかになった．本節では，後者の応力緩和速度，特に組織構造がせん断流動によって破壊された定常流動停止後の応力緩和速度と筋状の凹凸の発生との関連について検討する．

定常流動停止後の応力緩和を，200℃において各PP系ブレンドをせん断速度1，5

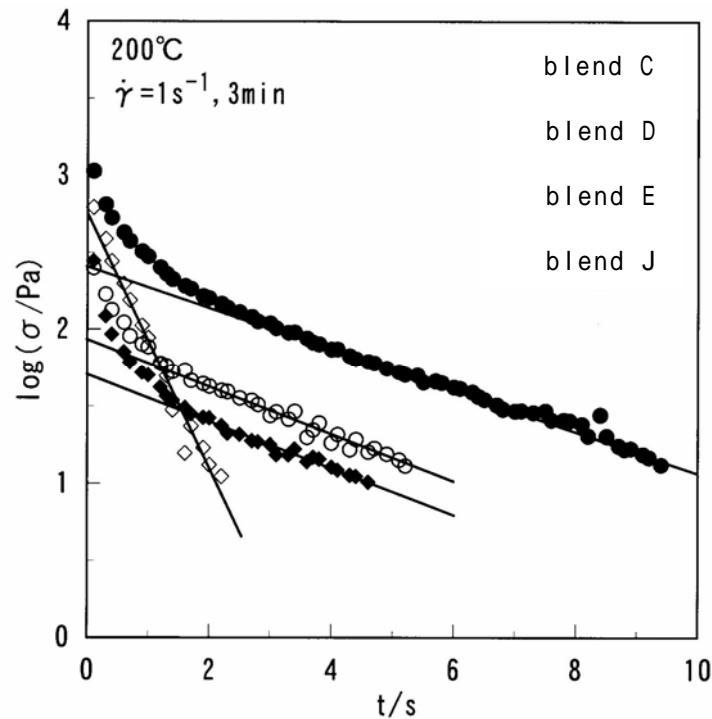


Fig. 8-10. Logarithms of relaxation stresses plotted against time for four blends at 200°C after cessation of steady shear flow for 3 min at a shear rate of 1 s^{-1} .

および 10 s^{-1} で定常状態に達するまで 3 min 定常流動させた後、瞬間的に流動を停止して測定した。定常流動を停止してから t s 後の $\sigma(\dot{\gamma}, t)$ は式 (7-2) で与えられる。Fig. 8-10 に、定常流動停止後の応力緩和挙動の典型的な例として、せん断速度 1 s^{-1} の 200 におけるブレンド C, D, E および J の緩和応力の対数を時間に対してプロットした。図から、各 PP 系ブレンドの応力の時間変化が長時間領域において直線で表されることは明らかである。最長緩和時間はこれらの直線の傾きから求められる [27, 28]。また、この直線の $t=0$ における切片の値はその最長緩和時間を有する緩和機構の強度 σ_i を与える。Table 8-3 には、せん断速度 1, 5 および 10 s^{-1} での定常流動停止後の各 PP 系ブレンドの最長緩和機構の緩和時間およびそれらの強度をまとめて示した。なお、すべての PP 系ブレンドについて緩和強度は、 $\sigma(\dot{\gamma}, 0) = \sigma(\dot{\gamma})$ に対する割合で表した。表から、各 PP 系ブレンドの最長緩和時間はせん断速度に依存しないが、それらの強度はせん断速度の増加につれて減少することがわかる。

これらの結果は Takahashi らにより報告されている PS 溶液における結果と一致する [28] . 各 PP 系ブレンドについて Table 8-3 の τ_1 の値と Table 8-1 に示した射出成形品表面の筋状の凹凸の評価結果を比較すれば , 最長緩和時間が 1s 以上であるブレンド A ~ H の評価がブレンド E を除いて bad あるいは very bad であり , 一方 , 最長緩和時間が 1s 以下であるブレンド I および J の評価結果が excellent であることがわかる . また , 最長緩和時間が 1s よりも長いにもかかわらずブレンド E の筋状の凹凸評価が bad ではなく , good になることは , 応力緩和に占める最長緩和機構の強度の割合が他に比べて小さいことにあると考えれば理解することができる .

Table 8-3. The longest stress relaxation times and their contributions to the stress relaxation of blends at 200°C after cessation of steady shear flow at three shear rates.

blend	$\dot{\gamma} = 1\text{s}^{-1}$		$\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$		$\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$	
	τ_1/s	σ_1/σ	τ_1/s	σ_1/σ	τ_1/s	σ_1/σ
A	3.40	0.068	3.23	0.031	3.14	0.023
B	3.27	0.101	3.37	0.044	3.02	0.034
C	3.18	0.131	3.13	0.058	2.87	0.035
D	2.87	0.089	2.90	0.045	2.21	0.023
E	2.85	0.053	2.84	0.030	2.84	0.018
F	2.63	0.098	2.28	0.044	2.64	0.027
G	1.26	0.175	1.28	0.062	1.23	0.038
H	1.17	0.104	1.12	0.036	1.21	0.025
I	0.64	0.262	0.47	0.146	-	-
J	0.67	0.301	0.58	0.164	0.56	0.130

8.3.6 筋状の凹凸の解消

このように PP 系ブレンドの最長緩和機構の緩和時間およびその強度と筋状の凹

凸の評価結果とはよく対応しており、筋状の凹凸の発生が射出成形における保圧・冷却過程でのPP系ブレンドの応力緩和挙動と密接に関連していることがわかる。筋状の凹凸は保圧・冷却過程におけるPP系ブレンドの応力緩和時間と結晶化時間のかねあいによって発生すると考えられる。つまり、筋状の凹凸とは射出成形の保圧・冷却過程において、通常の保圧流れとすでに固化した部分に衝突して跳ね返る保圧流れとは逆向きの流動との衝突によって、成形品の厚み方向に生じた変形および応力が結晶化により緩和せずにそのまま固化して残る割合が場所により異なることに起因して発生するものであるといつてよいであろう。本検討結果より筋状の凹凸発生防止のためには、200 におけるPP系ブレンドの最長緩和時間を1s以下に抑えることが有効であることが示唆された。

PP系ブレンドにおいては、前節で求めた最長緩和時間がどのような緩和時間であつてどのような因子によって影響されるのかを知る必要がある。第7章でEPBC/EPRブレンドにおいてそれらの組織構造と定常流動停止後の応力緩和挙動の関係を記述した。その結果によれば、流動に起因してEPR分散相粒子が系中で3次元ネットワーク構造を形成するか否かによってその系の最長緩和時間の起源が異なる。EPR分散相粒子の3次元ネットワーク形成がない場合、定常流動停止後の応力緩和挙動から評価されるその系の最長緩和時間は、連続相を形成しているPPのからみ合い緩和に起因する。一方、流動に起因してEPR分散相粒子が3次元ネットワーク構造を形成する場合、系の最長緩和挙動はPP成分よりも緩和時間の長いEPRのからみ合い緩和に支配される。これらのことから、PP系ブレンド射出成形品表面に筋状の凹凸を発生させないために必要な3つのポイントが明らかになる。1つは、上述した流動に伴うゴム分散相粒子の3次元ネットワーク化を防ぐことである。ゴムの3次元化を防ぐためには、流動によるゴム分散相粒子の変形を小さくすることが必要であり、ベースポリマーであるEPBC中に内在するEPR成分ならびにブレンドするゴム成分の分子量を大きくすることが重要となる。残りの2つのポイントは連続相を形成するPPの分子特性に関するものであり、それらはPPの分子量およびその分布である[29]。PPのような線状ポリマー熔融物の最長緩和時間は、分子量分布が同一であれば分子量の3.4～3.5乗に比例して長くなること、および平均分子量が

同一であれば分子量分布の指標である M_w/M_n が大きくなれば長くなることが知られている。したがって、筋状の凹凸発生防止のためには、PP系ブレンドの連続相を形成するPPの分子量およびその分布を可能な限り小さくすることが望まれる。また、PPの分子量を小さくすることは系の粘度を低下させるため、ブレンド中のゴム分散相粒子の変形を小さくすることにも役立つ。

8.4 結 言

本章では、射出成形品のゲート直下に流動方向と平行に現れる外観不良の1つである筋状の凹凸の発生原因およびその発生機構を、PP系ブレンド射出成形品の組織構造とレオロジー特性の観点から検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 射出成形品の表面から深さ1mm位置においてPPとゴム成分の界面が識別できないほど不鮮明な組織構造が形成されている。この構造は保圧・冷却過程における異常流動に起因すると考えられる。
- (2) 筋状の凹凸の発生は、PP系ブレンドの応力緩和挙動と密接に関連している。
- (3) 200 における最長緩和時間が1s以下のPP系ブレンドには、筋状の凹凸は発生しない。

8.5 参考文献

1. L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, “Polypropylene: Structure, Blends and Composites”, Karger-Kocsis J ed., (1995), Chapman & Hall, London, p50.
2. J. Jansz, “Polypropylene: An A-Z reference”, Karger-Kocsis J ed., (1999), Kluwer Academic, London, p641.
3. 野村孝夫，西尾武純，佐藤寛樹，佐野博成，高分子論文集，**50**, 27 (1993).
4. 野村孝夫，西尾武純，佐藤寛樹，佐野博成，高分子論文集，**50**, 87 (1993).
5. 吉井正樹，蔵本浩樹，高分子論文集，**49**, 197 (1992).
6. M. C. O. Chang, *Intern. Polymer Processing*, **11**, 76 (1996).
7. H. Hamada and H. Tsunasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 353 (1996).
8. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1489 (1996).

9. M. C. Heuzey, J. M. Dealy, D. M. Gao, and A. Garcia-Rejon, *Intern. Polymer Processing*, **12**, 403 (1997).
10. M. F. Lacrampe and J. Rabirot, *J. Injection Molding Technol.*, **4**, 167 (2000).
11. 横井秀俊 , 表面技術 , **51**, 1182 (2000).
12. 田中宣隆 , 藤岡良和 , 谷本治生 , 成形加工 , **13**, 549 (2001).
13. H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, *Polymer*, **27**, 1497 (1986).
14. F. M. Mirabella, *Polymer*, **34**, 1729 (1993).
15. R. Mulhaupt, “Polypropylene: An A–Z reference”, Karger–Kocsis J ed, (1999), Kluwer Academic, London, p896.
16. C. Hongjun, L. Xiaolie, M. Dezhu, W. Jianmin, and T. Hongsheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 93 (1999).
17. C. Hongjun, L. Xiaolie, C. Xiangxu, M. Dezhu, W. Jianmin, and T. Hongsheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 103 (1999).
18. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
19. 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **22**, 155 (1994).
20. S. Onogi S and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 45 (1981).
21. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
22. D. Graebbling, R. Muller R, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
23. T. Shikata and D. S. Pearson, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
24. H. Watanabe, M. Yao, A. Yamagishi, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, and Y. Morishima, *Rheol. Acta*, **36**, 433 (1996).
25. T. Sato, H. Watanabe, K. Osaki, and M. Yao, *Macromolecules*, **29**, 3881 (1996).
26. T. Yamamoto, Y. Ohta, T. Takigawa, and T. Masuda, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 129 (2002).
27. A. V. Tobolsky and K. Murakami, *J. Polym. Sci.*, **40**, 443 (1959).
28. 高橋雅興 , 京都大学工学部 博士論文 , chapter 5, p111 (1979).
29. 小野木重治 , “化学者のためのレオロジー” , (1982) , 化学同人 , 京都 , p119.

総 括

合理的なポリマーブレンド開発のための材料設計指針を得るために、熔融混練により調製される非相溶性ポリマーブレンドの組織構造形成機構ならびに非相溶性ポリマーブレンドのレオロジー特性およびレオロジー特性と射出成形品外観の関係についての研究を行った。以下に本研究から得られた結果を列挙する。

第2～4章では熔融混練により調製されるポリマーブレンドの組織構造形成機構に関して検討した。第2章では2成分ブレンドであるPA/SAN、PA/PS、PA/PP、SAN/PP、PS/PPおよびPP/EPRブレンドに関して、分散相粒子サイズにおよぼす成分ポリマー間の界面張力、ブレンド組成、ブレンドのレオロジー特性および混練条件の影響を調べた。少量成分が25wt% (31vol%) 以下のブレンドにおいては、混練条件だけでなく成分ポリマーの組合せ、成分ポリマーの粘度比に関係なく、少量成分ポリマーが分散相を、多量成分ポリマーが連続相を形成する。成分ポリマーの組合せおよび混練条件に関係なく分散相粒子サイズは混練時間が5min以上でほぼ一定となり、さらに混練時間を長くしても変化しない。しかし、混練機のローター回転速度が高いほど、ブレンド中に形成される分散相粒子サイズは小さくなる。混練機中でブレンドに生じる σ_{av} が大きくなるにつれて分散相粒子サイズは小さくなり、 σ_{av} が同一の場合、界面張力が大きい成分ポリマーの組合せあるいはブレンドの ϕ_d が大きいほど分散相粒子サイズは大きくなる。分散相粒子サイズは、成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し、 ϕ_d の2/3乗に比例し、混練機中での σ_{av} の-1/2乗に比例することを明らかにした。第3章では、3成分ブレンドであるPA/SAN/PPおよびPA/PS/PPブレンドの組織構造と分散相粒子サイズについて考察した。PA/SAN/PP=6/1/1およびSAN/PA/PP=6/1/1ブレンドでは、多量成分が形成する連続相中に2つの少量成分が別々に分散相を形成する独立型分散相構造となった。一方、PP/PA/SAN = 6/1/1ブレンドでは、PPが形成する連続相中にSAN分散相粒子中にPA分散相粒子が存在するコアシェル型分散相構造であり、PA/PS/PP = 12/3/1、6/1/1および12/1/3ブレンドではPA連続相中にPS分散相粒子がPP分散相粒子中に含まれるコアシェル型分散相構造となった。本章で用いた3成分ブレンドの組織構造がど

のような組織構造を形成するかは，溶融混練前後の界面自由エネルギー変化からの予想と一致することを示した．さらに，コアシェル型分散相構造を有するブレンドの分散相粒子サイズは，2成分ブレンドと同様に，成分ポリマー間の界面張力の1乗に比例し，コアシェル型分散相を形成する2つの成分ポリマーの合計した体積分率の2/3乗に比例し，混練機中でブレンドに生じる σ_{av} の $-1/2$ 乗に比例することを明らかにした．一方，独立型分散相構造を形成するブレンドでは，それらの分散相粒子サイズに対する成分ポリマー間の界面張力と σ_{av} の依存性は2成分ブレンドおよびコアシェル型と同様であるが，分散相粒子サイズの組成依存性はそれらとは異なり，各成分の体積分率ではなく見かけ上の体積分率の2/3乗に比例することを示した．第4章では，2成分ブレンドであるPA/SANおよびPA/PSブレンドを用いて，共連続相形成におよぼす成分ポリマーおよびブレンドのレオロジー特性，成分ポリマー間の界面張力およびブレンド組成の影響を調べた．PA/SANおよびPA/PSブレンドでは粘弾性測定および抽出実験から評価した共連続相構造を形成するブレンド組成領域はよく一致したが，これまでに提案されている半経験式および理論式では，これらブレンド系が共連続相構造を形成するブレンド組成を精度よく予想することはできなかった．不均一組織構造に由来する界面自由エネルギーを考慮した新たなモデルにより，本章で用いたブレンドが共連続相構造を形成するブレンド組成を定量的に予想することができることを明らかにした．

第5章では，PP/SAN，PP/EPRおよびPA/SANブレンド溶融物の動的弾性率を，角周波数 $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲で測定し，得られた結果とエマルジョンモデルからの予想の比較を試みた．3種類の非相溶性ブレンドの動的弾性率の角周波数依存性曲線の低周波数領域には，分散相構造に由来する長時間緩和機構が存在する．これらの長時間緩和は，エマルジョンモデルで定量的に記述し得た．ここで，用いたブレンド系の界面張力の範囲 ($5.3 \times 10^{-4} \sim 7.30 \times 10^{-3} \text{ N/m}$) から考えると，エマルジョンモデルは海島構造を有する非相溶性ブレンドのレオロジー特性に対して，広く適用が可能であることを明確にした．

第6章では，4種類のEPBCの溶融状態および固体状態のレオロジー特性を測定し，EPBCの組織構造およびレオロジー特性におよぼすEPR分散相の含有量，分子量お

よびEPR中のプロピレン含有量の影響について検討した。プロピレン含有量が69～77wt%のEPRを含有するEPBCのPP非晶相中に溶解したEPR濃度は5～7wt%であった。極限粘度が6.9dl/g以上でかつ、プロピレン含有量が69wt%以上のEPRを含有するEPBC熔融物の動的弾性率の角周波数依存性曲線には明瞭な第二平坦部が現れ、その第二平坦部は分散相粒子の変形の回復あるいは熱拡散による平衡位置への復帰モデルでは記述できず、PP相への分子量の大きなEPR成分の部分溶解に起因することを明らかにした。PP相へ溶解した分子量の大きなEPR成分からの動的弾性率への寄与分は、同種ポリマーブレンド系と同様の2次形式の混合則で表わすことができることを示した。

第7章では、プロピレン含有量が同一で分子量の異なる2種類のEPRを用いて溶融混練により2種類のEPBC/EPRブレンド系を調製し、それらの組織構造、ならびに溶融状態における動的粘弾性、定常流動特性および定常流動停止後の応力緩和挙動といったレオロジー特性におよぼすブレンドされたEPRの分子特性および添加量の影響について検討した。EPR添加量の増加につれてブレンド中の分散相粒子サイズは増加した。また、ブレンド組成が同一ならばブレンドするEPR種には関係なく、分散相粒子サイズはほぼ同じになることを示した。2種類のEPBC/EPRブレンド系熔融物の動的弾性率の周波数依存性曲線には、分散相粒子の変形回復挙動に起因した第二平坦部が観察された。EPR添加量30wt%以上のEPBC/EPRブレンド熔融物の定常流動時のせん断応力はアンダーシュートした後、各ブレンドに応じた定常値を示した。定常流動時に最小せん断応力値に達するまでに要する時間は、ブレンド系ならびにブレンド組成によって異なり、EPR添加量の増加につれて増加し、同一のEPR添加量においては、EPRの分子量が大きいブレンド系における方が長いことを示した。定常流動停止後の応力緩和挙動から評価したEPR添加量30wt%以下のブレンド熔融物の最長緩和時間は、両ブレンド系においてEPBCの単体のそれとほぼ同じであったが、EPR添加量の増加によりEPRの分子量が小さいブレンド系ではその最長緩和時間は長くなり、EPR分子量が大きいブレンド系のそれらは変化しないことがわかった。これらの現象は流動に伴う分散相粒子の3次元ネットワーク形成の有無に由来すると推察した。

第8章ではPP系ブレンドの射出成形品外観とレオロジー特性の関係について検討した。射出成形品のゲート直下に流動方向と平行に現れる外観不良の1つである筋状の凹凸の発生原因およびその発生機構を、PP系ブレンド射出成形品の組織構造とレオロジー特性の観点から検討した。筋状の凹凸が現れた射出成形品の表面から深さ1mm位置においてPPとゴム成分の界面が識別できないほど不鮮明な組織構造が観察でき、この構造は保圧・冷却過程における異常流動に起因すると考えた。筋状の凹凸の発生は、PP系ブレンドの応力緩和挙動と密接に関連しており、200 における最長緩和時間が1s以下のPP系ブレンドには、筋状の凹凸は発生しないことがわかった。また、筋状の凹凸解消のためのPP/ゴム/タルクブレンド材料設計指針についても考察した。筋状の凹凸解消のためには、EPBC中のEPR成分ならびにブレンドするゴム成分の分子量を大きくすること、さらに、PP系ブレンドの連続相を形成するPPの分子量およびその分布を可能な限り小さくすることが有効であると結論した。

以上述べたように、本論文では非相溶性2成分および3成分ブレンドの組織構造、非相溶性2成分ブレンドのレオロジー特性、EPBCおよびEPBC/EPRブレンドの組織構造とレオロジー特性、PP/ゴム/タルクブレンド射出成形品の表面外観とレオロジー特性の関係について新しい知見を得ることができた。熔融混練により調製されるポリマーブレンドの組織構造形成機構、ポリマーブレンドのレオロジー特性およびポリマーブレンドのレオロジー特性と成形加工性の一端を解明できた。本研究の成果は、工業的に熔融混練により調製されるポリマーブレンドのさらなる高性能化ならびに合理的なポリマーブレンド開発のための材料設計指針に寄与することができると考えられる。

論文リスト

本論文に関する研究論文

- 第2章 “ 溶融混練により調製した非相溶二成分系ポリマーブレンドの分散相粒子サイズ ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 瀧川敏算 , 升田利史郎 , 高分子論文集 , **63**, 103 (2006).
- 第3章 “ 溶融混練により調製した非相溶三成分系ポリマーブレンドの組織構造と分散相粒子サイズ ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 瀧川敏算 , 升田利史郎 , 高分子論文集 , **63**, 248 (2006).
- 第4章 “ 溶融混練により調製した非相溶二成分系ポリマーブレンドの共連続相構造 ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 瀧川敏算 , 升田利史郎 , 高分子論文集 , **64**, 791 (2007).
- 第5章 “ 非相溶系ポリマーブレンドの粘弾性的性質 ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **22**, 145 (1994).
- 第6章 “ エチレン・プロピレンブロックコポリマーの組織構造とレオロジー的性質 ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **35**, 213 (2007).
- 第7章 “ エチレン・プロピレンブロックコポリマー/エチレン・プロピレンラバー系ブレンドの組織構造とレオロジー的性質 ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 瀧川敏算 , 材料 , **56**, 13 (2007).
- 第8章 “ ポリプロピレン/ラバー/タルク系ブレンド射出成形品の表面外観とレオロジー特性の関係 ” , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **35**, 273 (2007).

その他の研究論文

1. “ ポリプロピレン/ラバー/タルク系ブレンド射出成形品のフローマーク ” , 前田修一 , 福永謙二 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **35**, 293 (2007).
2. “Molecular Structure and Viscoelastic Properties of Nylon12”, Shuichi Maeda, Kouichiro Kurachi, Shinya Matsuda, and Noriyuki Isobe, *Nihon Reoroji Gakkaishi* , **30**, 55 (2002).

3. “ 溶融ポリマー間の界面張力測定法 ” , 福永謙二 , 前田修一 , 亀井衛一 , 高分子論文集 , **53**, 352 (1996).
4. “ ポリプロピレン/エチレン・プロピレンラバー系ブレンドの溶融物粘弾性特性に及ぼす組織構造の影響 ” , 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **22**, 155 (1994).
5. “ ポリプロピレン/エチレン・プロピレンラバー系ブレンドの固体粘弾性特性に及ぼす組織構造の影響 ” , 野村孝夫 , 西尾武純 , 前田修一 , 亀井衛一 , 日本レオロジー学会誌 , **22**, 165 (1994).
6. “Noncovalent Interactions in Metal Complexes. XI. Synthesis and Stereoselectivity of 1:3 Cobalt(III) Complexes of 1-*l*-Menthylloxy-3-acylacetones”, Shuichi Maeda, Michio Nakamura, Hisashi Okawa, and Sigeo Kida, *Polyhedron*, **6**, 583 (1987).
7. “Homo- and Heterobinuclear Complexes of New Binucleating Ligand, N, N'-Bis(3-methoxycarbonylsalicylidene)ethylenediamine”, Hisashi Okawa, Shuichi Maeda, Michio Nakamura, and Sigeo Kida, *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 173 (1987).
8. “Noncovalent Interactions in Metal Complexes. 15. Stereoselectivity of Cobalt(III) Mixed Chelates with Bis(1-*l*-Menthylloxy-3-acylacetone) ethylene-diimine and a Diamine”, Hisashi Okawa, Shuichi Maeda, Michio Nakamura, and Sigeo Kida, *Inorg. Chim. Acta*, **128**, 155 (1987).
9. “The Crystal Structure of Bis(2, 2'-bipyridyl)palladium(II) picrate [Pd(bpy)₂](pic)₂. A novel “bow” distortion”, Shuichi Maeda, Yuzo Nishida, Hisashi Okawa, and Sigeo Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2013 (1986).
10. “Synthesis, Proton NMR spectra, and Crystal Structure of N, N'-disalicylidene-ethylenediaminatodiaminecobalt(III)hexafluorophosphate”, Shuichi Maeda, Michio Nakamura, Masahiro Mikuriya, Teruo Shinmyozu, Hisashi Okawa, and Sigeo Kida, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **15**, 63 (1985).
11. “Effect of Substituents on Ethylene Backbone upon the Redox Potential of [Cu(salen)] Homologs”, Shuichi Maeda, Michio Nakamura, Teruo Shinmyozu,

Hisashi Okawa, and Sigeo Kida, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser.C*, **15**, 71 (1985).

謝 辞

著者が本研究に着手したのは，宇部興産株式会社研究開発本部枚方研究所から研究生として1988年京都大学に派遣された時となります．以来，同大学および宇部興産株式会社において，20年間の長きにわたる研究が始まりました．

本論文をまとめるにあたり，終始変わらぬ熱心なご指導と力強い励ましのお言葉を頂いた京都大学大学院工学研究科材料化学専攻瀧川敏算教授に深く感謝申し上げます．本研究に関して貴重で有益な数々のご助言ご指導を頂いた京都大学化学研究所渡辺宏教授，京都大学大学院工学研究科化学工学専攻大嶋正裕教授に感謝申し上げます．また，この研究分野に導き長年にわたりご指導頂いた升田利史郎京都大学名誉教授に厚く御礼を申し上げます．

20年間の内の18年間は宇部興産株式会社において本研究を行ないました．長期間この研究を支援して下さった同社の諸先輩諸氏に対して，心から感謝申し上げます．著者が宇部興産株式会社に入社以来，直接研究をご指導頂いた元宇部興産株式会社高分子基礎研究部長亀井衛一博士（現金沢工業大学教授）には深謝申し上げます．また，様々なご配慮を頂いた宇部興産株式会社有機機能材料研究所木内政行所長およびポリアミドグループリーダー奥下洋司博士に御礼を申し上げます．折に触れて叱咤激励していただいた平野徹治博士，福永謙二博士ならびに内貴昌弘博士に御礼いたします．

最後に，研究活動を辛抱強く支えてくれた家族と両親に心から感謝致します．

2008年3月

前田 修一